

5 中辻 博\*

## 化学における力の概念 ——電子密度の役割——

Cards suffuse,  
displays abound.  
How can they  
be turned to swans?  
Robert G. Parr

### 1 はじめに

電子密度は、分子系における電子の三次元的な分布をあたえる量であり、化学結合や化学反応を直観的に理解するうえで非常に大切な量である。また、この量は理論的にも重要な観測量(observable)であり、この量をもとに量子化学を構築してゆくに足る基本変数としての性質も兼ね備えているのである。

電子密度が実験的にも測定されるようになって、すでに久しい。今後、理論と実験の協力が、大きな成果をもたらすものと期待される。

この小論のおもな目的は、電子密度の理論とその役割を概観することである。量子力学の基本変数としての電子密度、分子系の原子核に働く力を通じての化学概念との結びつきなど、研究のストーリーを中心に述べてみたい。

### 2 電子密度分布の実験的測定

電子密度分布の実験的測定については、伊藤徹三、桜井敏雄氏による三員環の bent bond の実測<sup>1)</sup>、齋藤喜彦氏とそのグループの無機化合物の電子分布に関する先駆的な研究<sup>2)</sup>などがある<sup>3)</sup>。図1は、図2のような構造をもつ二核錯体、 $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ の電子密度を実験的に求めたもので、2つのモリブデンとその上下に配位する2つのカルボキシレート基  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  を含む面上の電子密度差(deformation density)

$$\Delta\rho = \rho(\text{molecule}) - \sum_i \rho(\text{atom } i)$$

である<sup>2,4)</sup>。実線で書かれた正の等高線の領域では、分子の生成によって電子密度が増加し、負の領域では減少していることを示している。一点鎖線は、これらの領域を画するゼロの

\* NAKATSUJI Hiroshi 京都大学助手(工学部) 工博

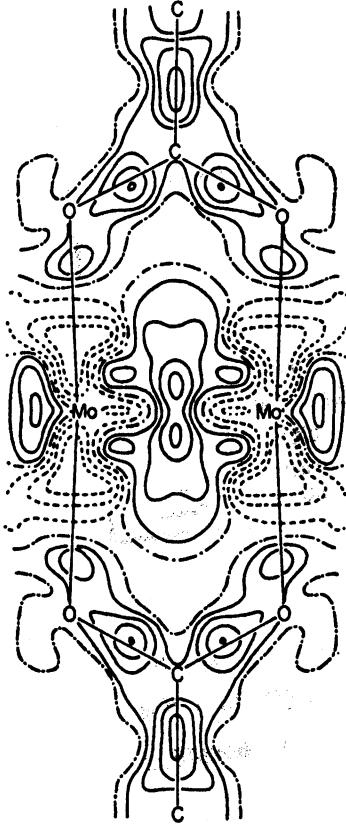


図1 実験的に得られた  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  の電子密度 (deformation density)<sup>4)</sup>

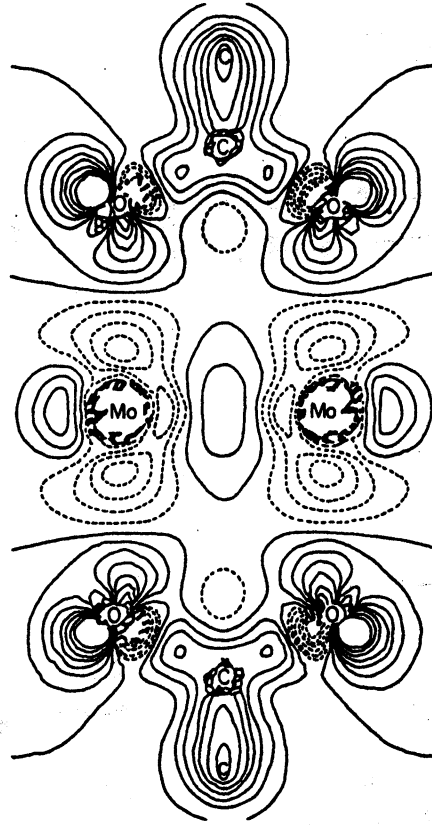


図3 理論的に得られた  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  の電子密度 (deformation density)<sup>4)</sup>

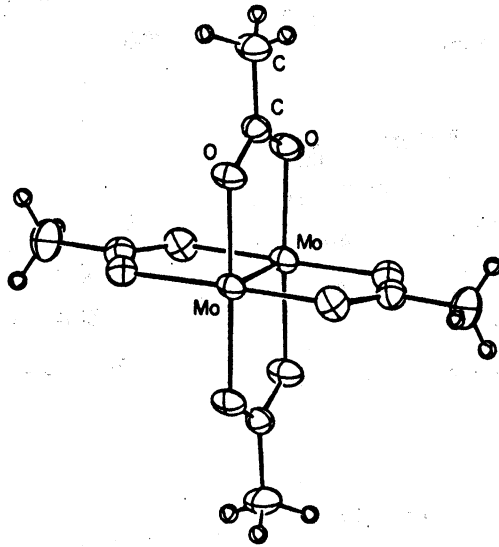


図2  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$

等高線である。この Mo-Mo 結合は、Cotton らによって  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  という電子配置をもつ 4 重結合と考えられたもので、異常に短い Mo-Mo 距離はこの高い結合次数によるものと考えられた<sup>9)</sup>。実際、図 1 に見られる Mo-Mo 結合間の電子密度の増加は、これらの多重結合の存在とよく対応する分布を示している。これに対して、図 3 はフランスの M. Bénard によって理論的に計算された電子密度の等高線図であり<sup>10)</sup>、実験的に得られた図とよい対応を示している。

### 3 量子力学の基本変数としての電子密度——Hohenberg-Kohn の定理

電子密度が単に分子における電子の三次元的な分布を表すだけでなく、(波動関数のように)量子力学における基本変数としての重要性をもっていることが、Hohenberg と Kohn の論文ではじめて明らかにされた<sup>9)</sup>。波動関数を用いて電子密度を定義すると式(1)

$$\rho(r) = N \int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1)$$

となる。 $x$  はスピン変数と空間変数をまとめて書いたものである。Hohenberg と Kohn のおもな主張は、

(I)  $N$  電子系の縮退のない基底状態は、電子密度  $\rho(r)$  の unique な functional である。

(II) 電子密度関数  $\rho'(r)$  を変数とする変分原理

$$E_0 \leq E(\rho') \quad (2)$$

が存在する。

の 2 点である。少し説明を要する部分として、まず (I) の "unique な functional" の意味は、電子密度  $\rho(r)$  があたえられれば、分子の基底状態がユニークに決まるということで、 $\rho(r)$  の中に分子を記述するためのすべての情報が含まれているということである。(II) の定理は電子密度を変数とする変分原理の存在を主張する存在定理であって、波動関数を変数とする Ritz の変分原理

$$E_0 \leq E(\psi') = \langle \psi' | H | \psi' \rangle / \langle \psi' | \psi' \rangle \quad (3)$$

のように、はっきりとした関数形は与えられていない。にもかかわらず、(II) の定理は (I) の定理を補強し、さらに一步踏み込んだもので、重要である。この定理の証明は背理法によって与えられ、簡単であるので、興味ある方は原著<sup>9)</sup>を参照されたい。

この定理を見て、大方の読者は、式(2)の具体的な形はどのようなものであろうかと想像されるのではないだろうか？ 電子密度  $\rho(r)$  は、1 個の空間座標  $r$  のみに依存し、 $N$  個の変数  $x_i (i=1, \dots, N)$  に顕わに依存する関数である波動関数に比べてずっと簡単はずである。だから、もし式(2)の顕わな表現が得られれば、そもそもその式が実用に耐える

程度に単純であれば素晴らしいことだろうな……。一度導びいてみるか。という具合に。

実際、筆者もそのような試みをしたことがある<sup>7)</sup>。後に紹介する Hellmann-Feynman 定理を使えば、エネルギーを  $\rho$  の関数として書くことができるので、例えばこれを利用したのである。それによって、式(2)の顕わな表現を、一応得ることはできたが、Hohenberg-Kohn も書いているように、(II)の  $\rho'$  に対応するポテンシャル  $v'$  が導入され、一般的な応用には使えない。ただ、 $\rho'$  と  $v'$  との対応がいつも定義できるモデル系に応用して、正確に変分法として働くことが確かめられている<sup>8)</sup>。その後も、上の Hohenberg-Kohn の定理を出発点とした理論は、density functional theory として発展をしているが、にもかかわらず、上に書いたような意味での成功はまだないようである。この分野で指導的な研究をしておられる R. G. Parr 先生のレビュー<sup>9)</sup>をおすすめする。はじめに出した詩は、この先生によるものである。

他方、このアプローチに水をさすような、次のような見解もあり、そのような立場を、幾分、皮肉的にとる人も多い。例えば Coleman は、次のように書いている<sup>10)</sup>。今、 $\rho(r)$  がわかれば、加藤の cusp 条件<sup>11)</sup>から、

$$\lim (\ln \bar{\rho}(r))' = -2Z$$

となり、 $\rho(r)$  の特異点を捜すことによって、分子を構成する核の位置と荷電がわかる。また、 $\int \rho(r) dr = N$  から全電子数もわかる。これだけの情報があれば、分子の縮退のない基底状態を決めるに充分であり、例えば Schrödinger 方程式を解いて、基底状態を求めればよい。したがって、 $\rho \rightarrow E(\rho)$  は unique である、という具合である。私はこの意見もわかるが、まあ、短気を起こさず、将来の発展を期したいと思う。Be optimistic である。

#### 4 量子力学の基本変数としての電子密度関数——Density Equation の存在 分子系のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \sum_i v(i) + \sum_{i,j} w(i,j) \quad (4)$$

のように、一電子演算子  $v(i)$  と二電子演算子  $w(i,j)$  の和で表される。その他の物理量の演算子についてもそうである。今、一電子の密度関数、二電子の密度関数をそれぞれ

$$\Gamma^{(1)}(1'|1) = N \int \Psi(1', 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (5)$$

$$\Gamma^{(2)}(1'2'|12) = N C_2 \int \Psi(1', 2', 3, \dots, N) \Psi(1, 2, 3, \dots, N) d\tau_3 \dots d\tau_N \quad (6)$$

で定義すると<sup>12)</sup>、この系のエネルギーは、

$$E = \int [v(1) \Gamma^{(1)}(1'|1)]_{1=1} d\tau_1 + \int [w(1,2) \Gamma^{(2)}(1'2'|12)]_{1=1, 2=2} d\tau_1 d\tau_2 \quad (7)$$

と書ける。式(5),(6)から、 $\Gamma^{(4)}$ は $\Gamma^{(2)}$ から容易に導けることもわかる。したがって、一般に系の物理量は二次の密度関数 $\Gamma^{(2)}$ さえわかれば、すべて記述することができる。 $\Gamma^{(2)}$ は波動関数 $\Psi$ に比べて4つの座標にしか依存しないからずっと簡単な関数のはずである。したがって、量子力学の基本変数として、波動関数を選ばず、密度関数を選べば、そのほうが原理的には簡単はずである。

このような考え方で問題になるのは、Pauliの原理である。 $\Psi$ ではPauliの原理は粒子間の交換に反対称として容易に表現できるが、 $\Gamma^{(2)}(1'2'|12)$ では、式(6)のなかで積分してしまった座標について、その交換対称性を条件化することは、難しい問題である。この問題を *N-representability problem* とよぶが、Colemanらの多大の努力にもかかわらず、完全には解けていない<sup>10,13</sup>。この問題さえ解ければ、変分法的には、その条件下で

$$E_0 < E(\Gamma^{(2)}) \quad (8)$$

を実行すれば良いことになる。

波動関数を決める方程式はSchrödinger方程式である。密度関数の世界にもそのような式は存在するであろうか？ Nakatsujiはこの問題について考察し<sup>14</sup>、答はyesであって、実際その式は、

$$\int [\mathcal{H}^{(2)}(12;34) - E] \Gamma^{(4)}(1'2'3'4'|1234) dx_3 dx_4 = 0 \quad (9)$$

と書けることを示した。ここに、 $\mathcal{H}^{(2)}$ は、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(2)}(12;34) = & v(1) + v(2) + w(1,2) + (N-2)[v(3) + w(1,3) + w(2,3)] \\ & + \frac{1}{2}(N-2)(N-3)w(3,4) \end{aligned} \quad (10)$$

で定義され、 $\Gamma^{(4)}$ は式(6)と同様に定義される4次の密度行列である。式(9)を *density equation* とよぶが、この式は $\Gamma^{(4)}$ が *N-representable* であるという条件下で、Pauliの条件下のSchrödinger方程式と完全に等価であり、これと必要十分条件によって結ばれる。もちろん対象はボソンの系でもよい。

このように、密度関数(または密度行列ともよばれる)のアプローチでは、残っている問題は *N-representability* の問題である。一電子の密度関数については、この問題は解決されているが、より高次の密度関数については今後の問題である。前のHohenberg-Kohnのアプローチに比べて、このアプローチのほうが理論的に曖昧さが少ない。

## 5 化学における力の概念

化学は物質の変化と相互作用を分子論的な立場からとり扱う科学であり、その対象とする現象は、構成原子核の再配列過程であることが多い。化学反応や分子の安定構造、分子

振動などは、このような現象である。このような現象は、エネルギー的には系のポテンシャル曲面を調べればよいが、もっと直接的で便利な方法は、核に働く force(力)を調べることである。電子密度のもう一つの有用性は、この原子核に働く力  $F_A$  が

$$F_A = Z_A \int \frac{r_A}{r_A^3} \rho(r) dr - \sum_{B(\neq A)} \frac{Z_A Z_B R_{AB}}{R_{AB}^3} \quad (11)$$

と書かれ、電子密度のみに依存することである。この式は Hellmann と Feynman によって導かれたので<sup>18)</sup>、Hellmann-Feynman 定理とよばれたり、その物理的意味から静電定理とよばれたりする。

古典力学の場合と異なり、量子力学ではエネルギーと force の重要度は異なり、前者は変分法にみられるように決定論的なメジャーとして大切な意味をもっているが、後者はそのようなものではない。その原因は、force の決定には、おもてには現れない隠れたポテンシャルがあるためであると考えられること<sup>19)</sup>もできる。

式(11)の静電定理から、原子核 A に働く力  $F_A$  を決めているものは、核 A の荷電  $Z_A$  と負に帯電した電子雲との静電引力と、核 A と他の核 B との間に働く静電斥力であることがわかる。このように、力の物理的な描像はきわめて単純である。しかもこの描像は近似的なものではなく、式(11)が正確な波動関数についても成立することから、まったく正確な描像である。

図 4 は、Hellmann-Feynman force のもつ描像によって、分子の構造を議論するための

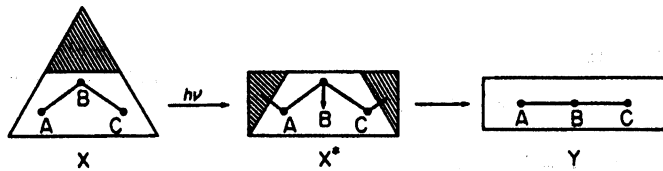


図 4 電子雲と力との関係を示す概念図

考え方を説明するために、筆者がしばしば用いるものである<sup>17,19)</sup>。いま、三角形の電子雲をもち、原子核 A, B, C が図のように歪曲形に配列した構造で安定な分子 X を想定する。この状態では核 A, B, C には力は働いていない。いま、この分子が光を吸収して励起状態  $X^*$  に遷移し、斜線部の電子雲が図に示したように移動して長方形の電子雲になったものとする。  $n \rightarrow \pi^*$  励起は、例えばこのようなものである。この励起状態(Franck-Condon 状態)では、核 A, C は斜線部の電子雲から矢印の方向の力をうけ、核 B は状態 X においてその上部に存在していた電子雲がなくなったため、下向きの力をうける。その結果、原子核 A, B, C はこれらの力の方向に、電子雲の変形を伴いながら移動し、これらの力が消失する構造 Y になるまで移動する。この例は、基底状態で歪曲していた分子が、励起状態で直線形になる例を、静電定理の考え方によって説明したものである。

このように、静電定理の考え方を基礎にして、分子の構造や化学反応を考えようとする理論は静電理論とよばれ、とくに分子構造の変化と一般則、化学反応の進行と構造の変化、励起分子の分子構造などを理解するうえで有力な考え方である。この理論については、原著<sup>17)</sup>のほかに、いくつかのレビューもあるので<sup>18,19)</sup>、ここではこれ以上の説明は省略する。それ以後の応用例として、分子を強い電場下においたとき、その構造や分子振動がどのような影響をうけるかを研究した例があることを引用しておきたい<sup>20)</sup>。

## 6 電子雲の動的な振舞いと核の変位

化学反応  $A+B \rightarrow A-B$  を考えよう。この反応過程  $Q$  において原子核  $A$  に働く力は、静電定理、式(11)からわかるとおり、電子雲  $\rho(r)$  による静電引力と核  $B$  との静電斥力からなっている。この反応過程では、第二項の核間反発は常に反応の進行を阻止する力となっているから、この反応の推進力は、第一項の電子雲による引力でなければならない。この引力は、核  $A$  から、 $\rho(r)/r_A^3$  という重みをつけた電子分布の重心に向かうベクトルという形で表現できるから、この重みをつけた分布の重心の位置が、核  $A$  の位置よりも反応座標の方向に先行しているときにのみ、反応推進力が得られることになる。このような分布  $\rho(r)/r_A^3$  の先行は、一般的に言って、原子核  $A$  に比較的近い領域の電子雲の重心が、核  $A$  の位置よりも、変位  $Q$  の方向に先行しているときに起こると予想される。このような電子雲の挙動を電子雲先行とよぶ<sup>18,21,22)</sup>。電子雲先行の局所性は、さきの重み  $1/r_A^3$  によっている。

直観的にいうと、系の電子雲は反応座標  $Q$  の方向に先行し、この先行した電子雲が原子核を引っ張ることが、この反応の推進力の起源であると言える。反応にバリアーがある場合も、反応点近傍の電子雲の電子雲先行が、バリアーによる斥力を和らげる働きをする。一般に、電子雲先行がない場合には反応は起こらない。

福井の理論<sup>23)</sup>や、Woodward-Hoffmann 則に顕著に見られるように、化学反応を支配している電子の軌道は、定性的に言って、HOMO, LUMO 領域にあるフロンティア軌道である。このことは、電子雲先行をもっともよく表現する軌道がフロンティア軌道であるということであり、摂動論的にも容易に証明することができる。直観的にも、フロンティア軌道の空間的な広がりが、電子雲先行に対応していることは、容易に理解されよう。

化学反応における電子雲先行の例はあとで示すので、分子構造を決める因子としての電子雲先行の例を見よう。図5はアンモニア分子を平面構造から次第に安定である三角錐の構造に近づけてゆく途中の電子分布を定性的に示したものである。N 原子の上向きに大きなローンペア型の電子雲の張り出しが見られ、N-H 結合に沿う結合電子雲は、結合軸上になく、N-H 軸の内側に曲がる。これらの挙動はすべて電子雲先行であって、前者は N 核に AD と書いた力を及ぼし、後者は H に EC と書いた力を及ぼす。これらの AD 力

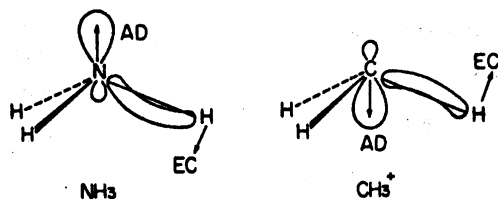


図5  $\text{NH}_3$ における電子雲先行と、 $\text{CH}_3^+$ における電子雲追従の概念図  
矢印は、これによって生じるAD力とEC力を示している。

とEC力はともに分子を三角錐形にする役割をしている。右側の図はメチルカチオンの場合で、 $\text{NH}_3$ の場合とちょうど逆の変化をしている。したがって、分子は平面構造に戻り、そこが安定構造となる。このように、電子雲先行と逆の挙動を、電子雲追従という<sup>18, 22, 23)</sup>。

## 7 forceの計算法

Hellmann-Feynman force(静電力)の物理的直観性と単純性は、今まで見てきたとおり、この多様な化学現象を整理し体系化するための新しい理論の眼(観点)をわれわれに与えてくれそうである。そのための便利な方法は、式(11)に従って核に働く力 $F_A$ を計算し、そのよってきたるところを解析することである。しかしながら、従来、Hellmann-Feynman forceは、ふつうに量子化学で使っている程度の波動関数では誤差が大きく、計算の難しい量であると信じられてきた。しかしながら、われわれは、実際はそうではなく、計算の基底の中に、その微分形をも含めてやることによって、常に安定に、正確なHellmann-Feynman forceを計算できることを示した<sup>24, 25)</sup>。もちろん、このforceは、エネルギーの核Aの変位に関する微分とも一致している。

エネルギーを微分するとforceは式(12)のようになるが、第二項、第三項は容易に証明

$$F_A = -\frac{\partial E}{\partial R_A} = -\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_A} | \Psi \rangle - \langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_A} | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H | \frac{\partial \Psi}{\partial R_A} \rangle \quad (12)$$

されたとおり、正確な波動関数や、完全に変分的な波動関数(例えば、Hartree-Fock波動関数)ではゼロとなる<sup>26)</sup>。第一項がHellmann-Feynman forceであって、式(11)のように変形できる。ふつうの基底関数を用いると(波動関数は、その基底の位置について変分されていないため)<sup>27)</sup>、その波動関数から計算される第二、第三項は結構大きく、したがってこれも計算して、エネルギーの微分であるforceを計算する。この方法は、ふつうenergy gradient法とよばれている<sup>28)</sup>。しかしながら、本来、第二、第三項は正しい波動関数ではゼロになるべき量であるから、これらの項には何ら物理的な意味はないし、もし与えたとしても、それの意味は、最終的にゼロになってしまうべきものである。したがって、理論的には波動関数を改良することによって、第二、第三項が安定にゼロとなる方



法を用いるのが望ましい。そうすることによって、はじめて Hellmann-Feynman force のもつ物理的直観性が生かされ、新しい化学を見る眼が開かれるのだから。

この立場に立って理論的に研究した結果、波動関数を計算するさいに用いる基底の中に、その微分形も含めておけば、式(12)の第二、第三項を安定にゼロにできることがわかった。また、これによって波動関数が改良されるぶんだけ、force の値そのものも改良される。微分形の追加によって計算に要する時間は増えるが、新しい理論の眼を得るための代償と思えばよい。また、高速計算のアルゴリズムの存在の可能性もある<sup>24)</sup>。

図6は、 $\text{H}_2\text{O}$  の計算において、 $[3s2p/2s]$  のガウス基底にその微分形を加え、変角の force をプロットしたものである。破線が微分形のないときの energy gradient, 実線が微分形を入れたときの Hellmann-Feynman force で、これとほとんど重なっている一点鎖線との差が、式(12)の第二、第三項で、それらはほとんど完全にゼロである。また、微分形の追加によって、force がゼロとなる平衡角の値が、かなり実験値に近づいていることがわかる。

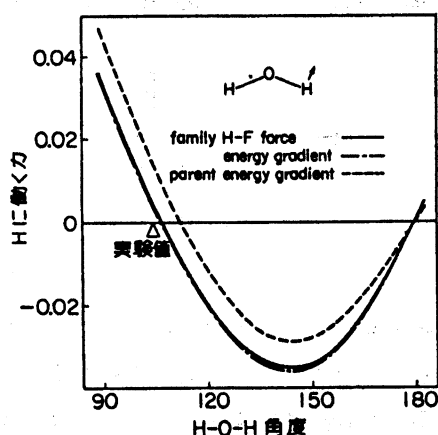


図6  $\text{H}_2\text{O}$  の変角座標に沿う Hellmann-Feynman force と energy gradient  
parent は  $[3s2p/2s]$  基底を, family はこれに微分形を加えた基底を意味する。

## 8 エネルギーの二次微分の簡単な表現

エネルギーの一次微分について Hellmann-Feynman 定理が成立していると、エネルギーの二次微分の表現は、そうでない場合<sup>24)</sup>に比べて、大変簡単になる。その理由は、本来ゼロである式(12)の第二、第三項の微分がなくなるためである。さらに大切なことは、これまで電子論的な意味がはっきりしなかった分子振動の力の定数や反応座標の曲率の意味が、この方法では明確になることである。その表現は、次のようになる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 E}{\partial X_A \partial Y_B} &= \frac{\partial^2 V_{\text{int}}}{\partial X_A \partial Y_B} + \sum_{n'} P_n \delta_{AB} Z_A \langle r | \frac{\partial}{\partial Y_A} \left( \frac{x_A}{r_A^3} \right) | s \rangle \\
&+ \sum_{n'} P_n Z_A \left( \langle \frac{\partial r}{\partial Y_B} | \frac{x_A}{r_A^3} | s \rangle + \langle r | \frac{x_A}{r_A^3} | \frac{\partial s}{\partial Y_B} \rangle \right) \\
&+ \sum_{n'} \frac{\partial P_n}{\partial Y_B} Z_A \langle r | \frac{x_A}{r_A^3} | s \rangle
\end{aligned} \quad (13)$$

この式の詳しい説明は、原報に譲るが<sup>24,25)</sup>、要するに、最初の3つの項は、分子中の原子核がその電子雲を変えずに変位した場合の値(完全追従項)で、最後の項は核位置の変位によって電子雲の变形が起こり、これによって誘起される項(電子雲变形項)である。この变形項はさらに、核位置の変化による波動関数の規格化の崩れを補正する項(再規格化項)と、新たな核配置で分子を最も安定化させる電子分布に移行しようとする項(緩和項)の和になる。

表1にCOの伸縮振動と、S<sub>N</sub>2型のモデル反応CH<sub>3</sub>+H<sup>-</sup>→H<sup>-</sup>+CH<sub>3</sub>の遷移状態における図7のような2つの振動モードについて、force constantを計算し、上述の解析を行っ

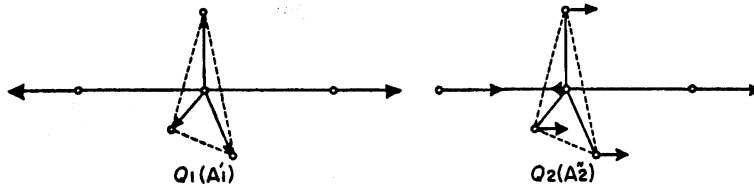


図7 CH<sub>3</sub><sup>-</sup>の変位座標

た結果を示した。図8(次ページ)は、このモードに対する電子密度の微分 $\sum (\partial P_n / \partial Q)$   $\chi_i(r) \chi_i(r)$ をプロットしたものである。

COの場合、縮む変化に対する再規格化項は、結合領域からの電子雲の流出であり、これによって重なり積分の増加が緩められて規格化が保たれる。緩和項は、ますます変化を促進するもので、COの結合領域に電子雲が増加する。この2つの効果のうち、再規格化項のほうが大きく、全体的には電子雲追従の形となっている。実際、表1を見ても、この項によって正の力の定数が得られていることがわかる。

表1 COとCH<sub>3</sub><sup>-</sup>の力の定数とその解析(a.u.)

	CO		CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	$-\frac{\partial F_c}{\partial X_c}$	$\frac{\partial F_0}{\partial X_0}$	$\frac{\partial F}{\partial Q_1}(A_1)$	$\frac{\partial F}{\partial Q_2}(A_2)$
完全追従項	-1.744	-2.596	0.062	0.038
再規格化項	4.061	5.697	0.036	0.181
緩和項	-1.002	-1.785	-0.043	-0.329
総和	1.315	1.315	0.055	-0.110
実験値	1.222	1.222		

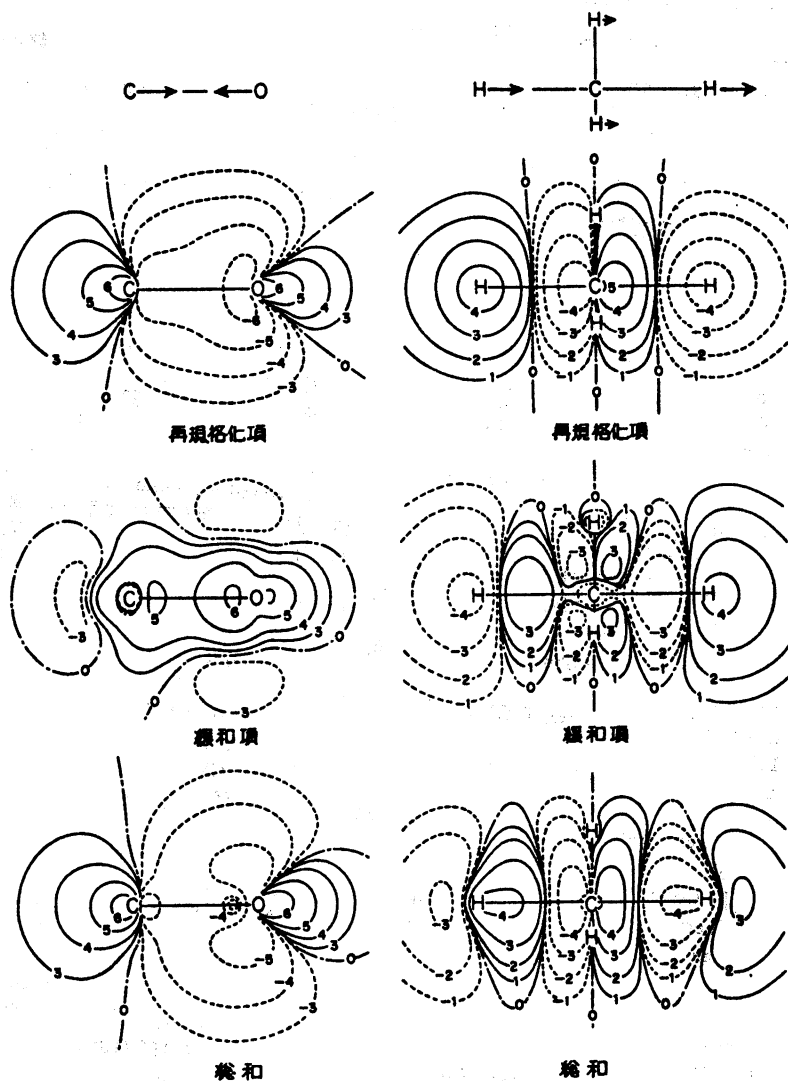


図8 COとCH<sub>4</sub>に対する電子密度の微分の等高線図  
 一番上に、対応する分子振動の変位を示した。0, ±1, ±2, ±3, ±4, ±5, ±6は、  
 それぞれ0.0, ±0.001, ±0.003, ±0.01, ±0.03, ±0.1, ±0.3 a.u.に対応する。

S<sub>w</sub>2 反応の遷移状態で、反応座標の方向の変位  $Q_2(A_1^g)$  に対する図8を見よう。再規格化項は軸上のH-C-Hの変化を阻止する形の図となっているが、緩和項では、すべての原子が矢印の方向の力を受けるように電子雲は変化していることがわかる。実際、総和の図は、緩和項を反映して、反応がさらに進行する方向に系の電子雲が組み替わることが示されている。これは、6節で述べた電子雲先行のきれいな例である。実際、表1にも示されているとおり、この緩和項のゆえに、この振動モード  $Q_2(A_1^g)$  の力の定数は負となっており、この構造が確かに反応の遷移状態であることがわかる。

## 9 おわりに

この小論では、電子密度を柱に化学理論を構成してゆくアプローチを、筆者の研究を軸に、かけ足で紹介してきた。ご覧のとおり、このアプローチは、いくつかの魅力ある考え方をもつ反面、それを実現するためには同時に深い困難の淵に橋をかけなければならない未開の道でもある。このあたりが、また、理論研究者の夢をかきたてるところでもある。若い研究者の力によって、今後、研究の発展が期待されるところである。

実験的にも、電子密度の測定は着実な進歩を見せている。今までは、おもに静的な電子密度が測定されてきたが、今後、電子密度の動的な挙動についても情報が得られるようになれば、以上の観点からも、素晴らしいことだと思う。最後に、電子密度分布の実験的側面についていろいろご教示いただいた分子研の鳥海幸四郎博士に、お礼を申し述べます。

## 文 献

- 1) T. Itoh, T. Sakurai, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **29**, 1594 (1973).
- 2) K. Toriumi, Y. Saito, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **27**, 27 (1983) およびその引用文献.
- 3) P. Coppens, E. D. Stevens, *Adv. Quantum Chem.*, **10**, 1 (1977).
- 4) K. Hino, Y. Saito, M. Bénard, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37**, 2164 (1981).
- 5) F. A. Cotton, Z. C. Mester, T. R. Webb, *ibid.*, **30**, 2768 (1974).
- 6) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- 7) H. Nakatsuji, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1112 (1975).
- 8) S. T. Epstein, C. M. Rosenthal, *ibid.*, **64**, 247 (1976).
- 9) R. G. Parr, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 631 (1983).
- 10) A. J. Coleman, in "The Force Concept in Chemistry," ed. by B. M. Deb, Van Nostrand Reinhold Co. (1981), p. 418.
- 11) T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.*, **10**, 151 (1957).
- 12) P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474, 1490 (1955).
- 13) A. J. Coleman, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 668 (1963).
- 14) H. Nakatsuji, *Phys. Rev.*, **A14**, 41 (1976).
- 15) H. Hellmann, "Einführung in die Quantenchemie," Deuticke, Vienna (1937), p. 285; R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56**, 340 (1939).
- 16) H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **67**, 1312 (1977).
- 17) H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 345, 354, 2084 (1973).
- 18) 中辻 博, 化学, **28**, 18, 108 (1973); H. Nakatsuji, T. Koga, in "The Force Concept in Chemistry," ed. by B. M. Deb, Van Nostrand Reinhold Co. (1981), p. 137.
- 19) 北浦和夫, 西本吉助, 化学, **29**, 399 (1974).
- 20) H. Nakatsuji, T. Hayakawa, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7426 (1981).
- 21) 福井謙一, 「化学反応と電子の軌道」, 丸善 (1976).
- 22) H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 24, 30 (1974).
- 23) 中辻 博, 化学の領域, **30**, 881 (1976).
- 24) H. Nakatsuji, K. Kanda, M. Hada, T. Yonezawa, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 340 (1980); *ibid.*, **80**, 94 (1981); *J. Chem. Phys.*, **77**, 1961, 3109 (1982); *Intern. J. Quantum Chem.*, **23**, 387 (1983).
- 25) H. Nakatsuji, K. Kanda, in "Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics," ed. by J. P. Dahl, J. Avery, Plenum (1984), p. 771.
- 26) G. G. Hall, *Phil. Mag.*, **6**, 249 (1961).
- 27) A. C. Hurley, *Proc. Roy. Soc. London*, **A226**, 170, 179, 193 (1954).
- 28) P. Pulay, in "Modern Theoretical Chemistry," Vol. 4, ed by H. F. Schaefer, III, Plenum Press (1977), p. 153.
- 29) J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **13**, 225 (1979).