

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2012

課題番号：20550013

研究課題名(和文) 共鳴構造の観点からの新規電子状態理論の開発

研究課題名(英文) Electronic structure theory from the viewpoint of resonance structure

研究代表者

佐藤 啓文(SATO HIROFUMI)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70290905

研究分野：理論化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：共鳴構造、電子状態、ab initio、分子軌道法、原子価結合法、

1. 研究計画の概要

量子化学計算が隆盛な今日にあっては、分子軌道法(MO法)が一般的である。原子価結合法(VB法)は系を構成する各原子上の軌道を考え化学的直感に直接訴えるが、計算は非常に複雑化しやすい。逆にMO法は計算機上での処理は比較的し易いが、分子全体に非局在化した軌道を考えるので、伝統的な化学結合の概念とは必ずしも合致しない。この半世紀間の量子化学の発展は電子計算機の発達とも密接に関わっており、今日のMO法の隆盛に繋がったものと理解できる。しかし、VB法における化学結合の理解法は現代においても魅力的であり、化学に即した理論としての輝きは褪せておらず、MO法対VB法の構図は今日でも尚議論的である。それでは並列的である二つの概念を結びつけることは不可能なのだろうか。

本研究課題では、これまで我々が開発してきた、双直交な第二量子化演算子表現に基づく共鳴構造理論を基にして、その直接的発展を図っている。同時に、この解析法を下敷きにしつつ、既存の方法とは本質的に異なる新規理論を産み出すことを目標とし、以下の二つの方向から研究を進めている。

(1) これまでに我々が開発してきた、双直交な第二量子化演算子表現に基づく共鳴構造理論を基にして、その直接的な発展を図る。実際の化学現象に対する応用計算を行い、技術的な側面に関して検証することで、その利点や問題点を明らかにする。

(2) (1)の解析法を下敷きにしつつ、既存の方法とは本質的に異なるMO法とVB法をハイブリットした新規電子状態理論の構築を目指す。

研究課題としては、解析法による応用計算を

行ってその理論的性質を確認・検証しつつ、それに基づいた新規理論の構築へ順次重点を移行していく形で遂行する。

2. 研究の進捗状況

課題の前半期間での成果は、主に(1)に関わる研究である。我々が開発してきた解析手法は、これまで調べて来た全ての系に対して化学的直感に合致した結果を与えてきた。また、基底関数に殆ど左右されないことも明らかとなった。しかしながら一方で、この方法は化学結合に局在化している電子対(二電子)に関して共有結合性、イオン結合性を測るものであり、対象とする化学結合とそれが関与する単一の軌道を予め選択した上で解析する必要がある。このために反応の遷移状態や

共役系分子など電子の非局在化が著しい系への適用が困難であった。こうした観点から、より完成度の高い解析法に向けて取り組み、四電子までを直接扱うことのできる方法の開発に成功した。これにより従来法では不可能であったブタジエンの解析などが可能となった。またSN2反応では、遷移状態構造において電子が広く非局在化するが、反応の全体に渡って連続的に電子状態の解析が可能となった。さらに特筆すべきは、得られた共有結合構造、イオン結合構造の重みが、最も一般的な電荷解析法であるMulliken電荷と整合している点である。すなわち、各結合性に対応した形式電荷と上記の重みを用いることで得られる有効電荷がMulliken電荷に一致することが示された。このように新しい解析法は多くの特長を有するものの、第二量子化演算子が複雑化するために、より多電子を含む系への拡張が容易でなく、一般性の高い表式を得ることは困難であること、ま

たスピン固有関係の成立の適切な判断が難しいことが新たに分かってきた。

さらに、上述の成果を直接あるいは間接的に利用しながら、様々な分子系の結合に関する研究を並行して進め、学術論文として発表してきた。現在は、当初の予定通りに重点を(2)に移しつつある段階にある。

3. 現在までの達成度

2 おおむね順調に進展している。

(理由)当初予定として掲げていた結合解析法の検証と拡張に関しては順調に進捗し、一連の研究を通してその理論的背景に関して以前よりもさらに明確になった。従って、予定通りに研究を遂行出来ている。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 溶媒和の影響等も考慮しながら、様々な結合を有する分子の計算を今後も続ける。

(2) これまで HF-HL 法に注目し、この枠組みを第二量子化に基礎を置いて利用することを検討してきたが、上述のように多電子系の一般的表式を得ることは容易でない。一方で、二中心二電子、もしくは三中心四電子程度を対象とする共鳴構造の取り扱いで典型元素からなる幅広い分子の電子状態の記述が可能であることも明らかとなってきた。こうした状況を踏まえて、今後の方向性を再度検討する必要があると考えている。特に既に発表した幾つかの論文の結果からは、簡便な解析で、定性的な範囲ではあるものの、化学現象を適切に評価できる方法論の可能性が示唆されており、各共鳴構造の重みと系の全エネルギーを結びつけることにこだわらず、共鳴構造の重みを積極的に利用することを考える予定である。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

1. Atsushi Ikeda, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, "A resonance theory consistent with Mulliken-population concept", *Chem. Phys. Lett.*, **505**, 148-153 (2011), 査読有
2. Viwat Vchirawongkwin, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, "RISM-SCF-SEDD Study on the Symmetry Breaking of Carbonate and Nitrate Anions in Aqueous Solution", *J. Phys. Chem. B*, **114**, 10513- 10519 (2010), 査読有
3. Kenji Iida, Daisuke Yokogawa, Atsushi Ikeda, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, "Carbon dioxide capture at the molecular level", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8556-8559 (2009), 査読有

4. Kenji Iida, Daisuke Yokogawa, Atsushi Ikeda, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, "A systematic understanding of orbital energy shift in polar solvent", *J. Chem. Phys.*, **130**, 044107 (2009), 査読有

5. Atsushi Ikeda, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, "Generalization of the New Resonance Theory: Second Quantization Operator, Localization Scheme and Basis set", *J. Chemical Theory and Computation*, **5**, 1741-1748 (2009), 査読有

[学会発表](計8件)

1. 柴田尚人, 横川大輔, 佐藤啓文, 榊茂好, 「水中におけるフッ化マグネシウム錯体の配位数のpF依存性」, 第33回溶液化学シンポジウム, 2010年11月16日-18日, 京都大学
2. 城戸健太郎, 佐藤啓文, 「四塩化炭素中のヘキサメチルベンゼン-テトラシアノエチレンの会合に関する理論的研究」, 第13回理論化学討論会, 2010年5月23日-25日, 北海道大学
3. 飯田健二, 佐藤啓文, 榊茂好, 「水中におけるイオン化過程についての理論的研究」, 第13回理論化学討論会, 2010年5月23日-25日, 北海道大学
4. Hirofumi Sato, Kenji Iida, Seigo Hayaki, Kentaro Kido, Daisuke Yokogawa, Shigeyoshi Sakaki, "Theoretical Approaches to Chemical Events in Solution Phase: from aqueous solution to ionic liquid", International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems" January 7-9, 2010, Fukui Inst. Kyoto University, (Kyoto)
5. Hirofumi Sato, Daisuke Yokogawa, Kentaro Kido, Kenji Iida, Seigo Hayaki, Shigeyoshi Sakaki "Theoretical Approaches for Chemical Processes: Chemical Reactions and Solvation", 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, June 6, 2008 (Tokyo)