

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 6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） Development of new electronic structure theories through a perspective of the resonance structure

研究代表者

佐藤 啓文 (SATO HIROFUMI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70290905

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、我々が開発してきた双直交第二量子化演算子表現に基づく共鳴構造理論を検証するとともに、その発展と一般化を図ってきた。この解析法で得られる電子状態の記述は、基底関数や局在化軌道の生成法などにほとんど依存しないことを系統的に調べた上で、四電子型演算子への拡張に成功した。また多電子系理論に展開する上での問題点を明らかにした。さらに並行して、溶液内の種々の分子の化学現象を計算し、開発した方法などを用いながら電子構造とその変化を解析した。

研究成果の概要（英文）：In this project, our new resonance theory formulated on the basis of the second-quantized, biorthogonal operator was systematically examined, and extended to generalized theories. The computed resonance weights were virtually independent not only on the choice of the orbital-localization scheme but also on basis set. The method was further improved to treat four-electron systems. Furthermore, computations and analysis of many organic compounds in solution phase were performed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	300,000	90,000	390,000
2010年度	300,000	90,000	390,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、物理化学（理論化学）

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

1. 研究開始当初の背景

原子間の化学結合を、共有結合とイオン結合の重ね合わせとして理解する共鳴構造（あるいは極限構造）の概念は、今日においても化学分野全体で広く用いられている。歴史的には、こうした理論はその後の原子価結合法（VB法）へと発展していった。一方、量子化学計算が隆盛の今日にあっては、これとは異なる概念に基づく分子軌道法（MO法）が広く一般的に用いられている。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。

こうした中、我々は、MO法で計算した分子の電子状態をVB的に「翻訳」する新しい解析法を2006年に提案した。この方法は通常のMO計算に僅かな計算を加えるだけで実行でき、化学的直感に合致した結果が得られ、ことが分かっていた。

2. 研究の目的

上述の解析法を系統的に検証した。また、より一般的な系の解析にも適用できるように方法論を拡張し、分子の電子状態を記述する新しい方法の開発を目指した。同時に実際の溶液内化学過程を主な対象として幅広い応用計算を行って、その有用性を実証するとともに、化学現象における分子の電子構造変化に関する理解を深めた。

3. 研究の方法

開発した新たな理論は、プログラムコードを自作し、量子化学計算パッケージ (GAMESS) に組み込んだ。溶液内化学過程を扱う場合は主に我々が開発してきた RISM-SCF-SEDD 法を用い、液体の統計力学理論に基づく考察を行った。

4. 研究成果

(1) 解析理論の検証

実際の量子化学計算においては、基底関数展開が必須である。また、我々の方法では、得られた MO から局在化軌道を生成し、適当な双直交生成消滅演算子を用いて解析する。そこでこうした選択が数値結果に与える影響について系統的に検討した。具体的には、局在化軌道の生成には、Boys-Foster, Edmiston-Ruedenberg および Pipek-Mezey の方法を、また双直交演算子については、Mulliken および Löwdin 型を選んだ。複数の基底関数の組を用意し、水素、水、アンモニア、ホルムアルデヒドおよびその置換体などの幅広い分子に対して検討を行った。図 1 にアンモニアの例を示した。BF と PM はそれぞれ局在化軌道の生成に Boys-Foster と Pipek-Mezey の方法を用いたことを表す。我々の方法から導かれた共鳴構造の重みは、いずれも化学的な直感に直接結びつく結果を与えており、基底関数、局在化法、演算子などに殆ど依存せず、いずれに対しても事実上同等の結果を与えることがわかった。一

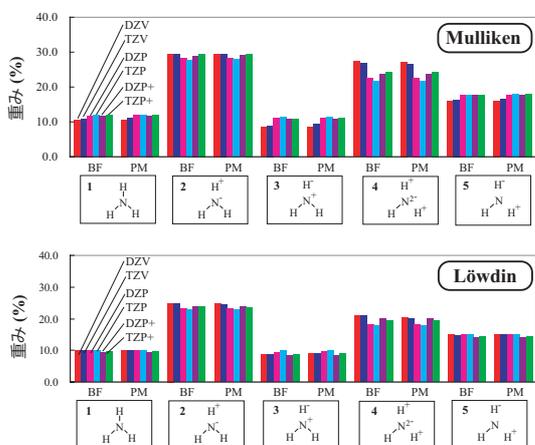


図 1 アンモニアの代表的な共鳴構造の重み

方で、軌道・電子が本質的に非局在化している系では、同法を使うことが難しくなることも明らかになってきた。これは(3)で述べる新法の開発の取り組みへと繋がった。

(2) 実際の化学・分子系への展開

化学反応は電子状態変化が最も顕著に現れる例である。主に有機化合物を対象として同解析法を適用・検証した。併せて化学反応や励起・発光スペクトルなどをターゲットとし電子状態の特徴を引き出し、溶媒などの外場の影響についても調べた。具体的には以下の通りである。

① 水中のエタノールアミン (MEA) は二酸化炭素 (CO_2) と結合し、工業的な回収材料として注目されている。この反応の初期段階では、MEA と CO_2 との結合が形成される。RISM-SCF-SEDD 法を用いた計算から、孤立分子系と水溶液中で反応のエネルギープロファイルが全く異なっていることを見いだした。 CO_2 の吸着過程では、分子全体に共役した電子が広がっており、炭素-窒素間の結合形成に伴った大きな電子状態変化が起こる。このために、解析法を用いる上で必要な、過程に関与する局在化軌道を選び出すことが困難となる。そこで酸素原子上の形式電荷を利用して重みの計算を行う、簡便法を開発した。この方法は的確に電子状態変化を説明し、計算結果を解釈する上で有効であることが示された。

図 2 には、孤立状態 (Gas) と水溶液中 (Aq.) において、 CO_2 とその MEA との錯体 (Complex) における電子構造変化を示した。横軸は各共鳴構造に対応しており、このうち 2 は $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、4 は $\text{O}^--\text{C}^+=\text{O}$ 、5 は $\text{O}^--\text{C}^{2+}-\text{O}^-$ であり、これら 3 つの寄与の和は全体の 6 割程度にもなる。溶媒の水との相互作用によって、また錯形成に伴って、電荷が酸素上に局在化してイオン結合的

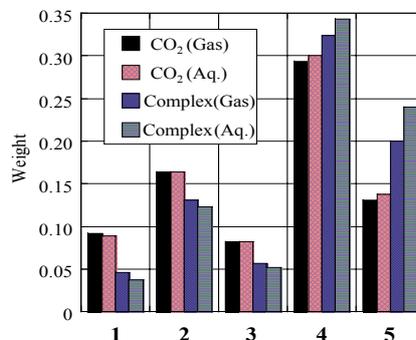


図 2 二酸化炭素と MEA 錯体の形成における電子構造の変化

な寄与が増大されることが見て取れる。

- ② 前項に引き続いて起こる、プロトンの脱離過程において MEA が塩基として働き、その際に二酸化炭素由来の C-O 結合の電子構造変化が反応において大きな役割を果たすことを見いだした。共鳴構造の解析を行ったところ、そのイオン結合性 (C⁺...O⁻) は 62%にもおよび、周囲の溶媒の水分子と強い水素結合を形成している。一方でアミノ基においては過剰電荷が全体に広がっていて比較的その寄与は小さいことがわかった。
- ③ TEMPO は極性/非極性を問わず様々な溶媒に溶けることから、nπ*遷移を通じて、ルイス酸性を測る指標になると言われている。そこで TDDFT 法を RISM-SCF-SEDD 法に組み合わせて、水、メタノール、アセトニトリルおよびジクロロエタン中の吸収エネルギーを計算した。遷移において重要である N-O 結合の結合次数は孤立系で 1.393 であるが、溶媒環境によってそれぞれ 1.390 (ジクロロエタン)、1.389 (アセトニトリル)、1.383 (メタノール)、1.375 (水) と溶媒の極性に依って変化しており、電子状態への影響が系統的に理解できることが分かった。
- ④ スチルバゾール化合物では電子遷移エネルギーの溶媒による変化(ソルバトクロミズム)が観測され、特に水素結合に代表される局所的な相互作用が大きな役割を果たすことがある。そこで RISM-SCF-SEDD 法に TDDFT 法を組み合わせて、メタノール、アセトニトリル、ジクロロメタンおよび水中における遷移エネルギーの計算を行った。実験値と比較すると励起エネルギーをやや過大評価したが、定性的な傾向としては概ね一致する結果を得た。

以上の他にも、水中における硝酸イオンや炭酸イオンの電子構造と分子構造の対称性低下など、幅広い分子系に対する計算を行い、その電子構造を調べた。

(3) 方法論の拡張

- ① 従来の方法は、二電子間の関係を扱う表式となっていることから、カルボニル基などの非局在化が著しい共役系電子を扱うことが出来なかった。そこで四電子系へ拡張した演算子を新たに導出した。まず次の演算子を導入する。

$$\begin{aligned} & \hat{\Omega}_2(a, b, c, d; \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c, \sigma_d) \\ & \equiv \hat{\Omega}_2(\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c, \sigma_d) \\ & = \chi_d^{\sigma_d+} \chi_c^{\sigma_c+} \chi_b^{\sigma_b+} \chi_a^{\sigma_a+} \phi_a^{\sigma_a-} \phi_b^{\sigma_b-} \phi_c^{\sigma_c-} \phi_d^{\sigma_d-} \end{aligned}$$

この演算子について、可能な電子対の組み合わせを考慮すると、最終的に一体の密度行列で次の量を定義できる。

$$\begin{aligned} b_{a,b,c,d}^2 &= \frac{1}{4}(\mathbf{PS})_{ab}(\mathbf{PS})_{ba}(\mathbf{PS})_{cd}(\mathbf{PS})_{dc} \\ &- \frac{1}{8}(\mathbf{PS})_{ac}(\mathbf{PS})_{cd}(\mathbf{PS})_{db}(\mathbf{PS})_{ba} \\ &- \frac{1}{8}(\mathbf{PS})_{ab}(\mathbf{PS})_{bd}(\mathbf{PS})_{dc}(\mathbf{PS})_{ca} \\ &- \frac{1}{8}(\mathbf{PS})_{ab}(\mathbf{PS})_{bc}(\mathbf{PS})_{cd}(\mathbf{PS})_{da} \\ &- \frac{1}{8}(\mathbf{PS})_{ad}(\mathbf{PS})_{dc}(\mathbf{PS})_{cb}(\mathbf{PS})_{ba} \\ &+ \frac{1}{8}(\mathbf{PS})_{ac}(\mathbf{PS})_{cb}(\mathbf{PS})_{bd}(\mathbf{PS})_{da} \\ &+ \frac{1}{8}(\mathbf{PS})_{ad}(\mathbf{PS})_{db}(\mathbf{PS})_{bc}(\mathbf{PS})_{ca} \end{aligned}$$

この表式に基づくことで Mulliken 電荷と無矛盾になるように共鳴構造の重みが定義できる。表 1 には、水の電子構造について TZP 基底を用いて得られた結果を示す。7 の電子構造は、酸素原子内での二電子間の結合的相互作用と同時に、水素同士が結合的相互作用をしている状況に相当する。表から全ての共鳴構造について従来法と新理論は半定量的に一致した結果を与える事が分かる。その一方、従来法では 7 のように四電子を同時に記述することはできない。その他にもブタジエンや SN2 反応などのさまざまな系に関する量子化学計算の結果を解析した。これら共役系や化学反応の

表 1: 水の電子構造 (共鳴構造の重み (%))

No.		縮重度	従来法	新法
1		1	21.6	20.6
2		2	39.3	38.5
3		2	11.8	11.2
4		1	17.9	17.8
5		2	10.8	10.5
6		1	1.6	1.5
7		1	-	0.1

遷移状態では電子の非局在化が顕著なために従来理論では解析が不可能であるが、新理論によって得られた結果は、原子価結合法や MOVb 理論などによる既報値と良好な一致を示した。

一方で、より一般的な多電子を含む系への理論の拡張に関しては、演算子の系統的な導出方法が存在せず、極めて複雑化する。このために、拡張性の高い一般表式を得ることは困難であることが明らかとなって来た。またスピン固有状態との対応については更なる考察が必要であることが分かった。

- ② 以上とは異なる側面から分子の電子状態を特徴づけるために、近年精力的に実験が進められている溶液内分子のイオン化ポテンシャルに着目した。これは分子の電子状態変化に直接由来する物理量であり、溶液内では溶媒の生成する静電場のために、孤立分子とはイオン化ポテンシャルは異なる。Koopmans の定理によれば、これは MO の軌道エネルギーに対応しているが、溶媒和による軌道エネルギーの変化(シフト)は一見すると全くランダムであるように思われる。そこで連続誘電体モデルの考え方を援用して、軌道エネルギーを与える式を考察したところ、分子に働く静電ポテンシャルに基づくことで、シフトを系統的に説明することに成功した。
- ③ 実際の溶液内では注目する分子の電子状態と併せて溶媒の緩和も起こっており、複数の過程からなる複雑な事象である。RISM は平衡状態のための理論であり、原理的にはこうした緩和過程を記述できない。しかしながら溶媒緩和の線形応答性の仮定の下でこれらの効果を見積もり、均一な溶液中におけるイオン化のスペクトルの線幅を算出するための方法を提案した。観測結果と比較すると、分子種による差異はあるものの、概ね妥当な一致が得られた。

5. 主な発表論文等

(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 10 件)

- (1) Hirofumi Sato, “A Modern Solvation Theory: Quantum Chemistry and Statistical Chemistry”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 15, 2013, 7450-7465.
DOI: 10.1039/C3CP50247C
- (2) Kenji Iida, Hirofumi Sato, “Theoretical study on ionization process in aqueous solution”, *J. Chem. Phys.*, 査読有, 136,

2012, 144510 (8 page).

DOI: 10.1063/1.3700225

- (3) Hideo Ando, Satoru Iuchi, Hirofumi Sato, “Theoretical study on ultrafast intersystem crossing of chromium(III) acetylacetonate”, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 535, 2012, 177-181.
DOI: 10.1016/j.cplett.2012.03.043
- (4) Kenji Iida, Hirofumi Sato, “Proton Transfer Step in the Carbon Dioxide Capture by Monoethanol Amine: A Theoretical Study at the Molecular Level”, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 116, 2012, 2244-2248.
DOI: 10.1021/jp212225r
- (5) Marvin J. F. Fernandez, Hirofumi Sato, “Solvent Effect on (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-yl) oxyl (TEMPO): A RISM-SCF-SEDD Study”, *Theor. Chem. Acc.*, 査読有, 130, 2011, 299-304.
DOI: 10.1007/s00214-011-0976-y
- (6) Atsushi Ikeda, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, “A Resonance Theory Consistent with Mulliken - Population Concept”, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 505, 2011, 148-153.
DOI: 10.1016/j.cplett.2011.02.033
- (7) 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*, 査読有, 114, 2010, 10513-10519.
DOI: 10.1021/jp101700d
- (8) Kenji Iida, Daisuke Yokogawa, Atsushi Ikeda, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, “A Systematic Understanding of Orbital Energy Shift in Polar Solvent”, *J. Chem. Phys.*, 査読有, 130, 2009, 044107 (7 page).
DOI: 10.1063/1.3068531
- (9) Atsushi Ikeda, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, “Generalization of the New Resonance Theory: Second Quantization Operator, Localization Scheme and Basis Set”, *J. Chem. Theor. Comp.*, 査読有, 2009, 5, 1741-1748.
DOI: 10.1021/ct900053r
- (10) Kenji Iida, Daisuke Yokogawa, Atsushi Ikeda, Hirofumi Sato, Shigeyoshi Sakaki, “Carbon Dioxide Capture at the Molecular Level”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 2009, 11, 8556-8559.
DOI: 10.1039/b906912g

〔学会発表〕(計16件)

- (1) 和田拓也, 佐藤啓文, 「RISM-SCF-SEDD法を用いたメロシアニンのソルバトクロミズムに関する理論的研究」, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日-25日, 立命館大学くさつキャンパス
- (2) 石川励, 佐藤啓文, 「1,2-ジヨードテトラフルオロエタンの溶液内光解離反応に関する理論的研究」, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月22日-25日, 立命館大学くさつキャンパス
- (3) Hirofumi Sato, “Molecular Theory of Chemical Processes in Solution: Chemical Reaction, Equilibrium and Dynamics” (招待講演), The Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, 2012年11月28日-30日, Taipei, Taiwan
- (4) 佐藤啓文, 「水素結合構造とその理論化学」(招待講演), 第6回分子科学会シンポジウム, 2012年6月9日, 早稲田大学西早稲田キャンパス
- (5) 長谷有悟, 佐藤啓文, 「RISM-SCF-SEDD法を用いた2,5-diphenylphospholeのソルバトクロミズムに関する研究」, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日-28日, 慶應義塾大学
- (6) Yugo Hase, Hirofumi Sato, “Theoretical study of solvatochromism in 2,5-diphenylphosphole using RISM-SCF-SEDD method”, The International Conference on Statistical Mechanics of Liquids: From Water to Biomolecules, 2012年2月12日-14日, 岡崎コンファレンスセンター
- (7) Hirofumi Sato, “Development and Applications of Theoretical Methods for Solvated Molecular System”, ISTCP-VII, 2011年9月2日-8日, 早稲田大学
- (8) 横井勇人, 佐藤啓文, 「メタノール中でのエチレンの臭素付加反応における理論的研究」, 第14回理論化学討論, 2011年5月12日-14日, 岡山大学
- (9) 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
- (10) 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
- (11) 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
- (12) 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” (招待講演), International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, 2010年1月7日-9日, Fukui Inst. Kyoto University
- (13) 柴田尚人, 横川大輔, 佐藤啓文, 榊茂好, 「 $MgFn^{2-n}$ ($n=2-6$) の水中における安定構造及び溶媒和構造の理論的研究」, 第3回分子科学討論会, 2009年9月21日-24日, 名古屋大学
- (14) 佐藤啓文, 「溶液内分子の理論化学」(招待講演), 特定領域研究「実在系の分子理論化学」研究交流会, 2009年9月4日-5日, 金沢文化ホール
- (15) 飯田健二, 横川大輔, 池田昌司, 佐藤啓文, 榊茂好, 「水中でのエタノールアミンによる二酸化炭素の回収」, 第12回理論化学討論会, 2009年5月28日-30日, 東京大学
- (16) Hirofumi Sato, Daisuke Yokogawa, Kentaro Kido, Kenji Iida, Seigo Hayaki, Shigeyoshi Sakaki, “Theoretical Approaches for Chemical Processes: Chemical Reactions and Solvation” (招待講演), 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, 2008年6月6日, 東京

〔図書〕(計1件)

- (1) 佐藤啓文, 井内哲, 錯体化学選書6「錯体の溶液化学」(分担執筆)、三共出版(2012).

〔その他〕

ホームページ

<http://www.riron.moleng.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 啓文 (SATO HIROFUMI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70290905