

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350005

研究課題名(和文)軌道エネルギーにもとづく化学反応解析理論

研究課題名(英文)Chemical reaction theory based on orbital energies

研究代表者

常田 貴夫 (TSUNEDA, Takao)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：20312994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：フロンティア軌道論など分子軌道図による化学反応解析理論は反応設計の指針となってきたが、反応経路の評価に必要な精度を持たない。本研究では、史上初の高精度な分子軌道エネルギーをもとに反応軌道論を拡張し、反応経路解析のための反応軌道エネルギー論を開発した。その結果、多くの標準的な反応の最安定経路が電子移動を先駆とし、そうでない場合は別経路を選択する可能性が高いことを立証した。また、価電子・内殻・Rydberg すべての軌道の軌道エネルギーを同時に高精度再現する理論やナノ触媒反応計算へ適用できる世界最高精度レベルの励起エネルギー(バンドギャップ)計算理論の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Chemical reaction theories based on orbital images such as the frontier orbital theory have served as guidelines for reaction designs. However, these theories lack the accuracy required for evaluating reaction paths. In this study, I have extended the orbital-based reaction theories to orbital energy-based reaction theories for path analyses using first-ever accurate orbital energies. Consequently, I have shown that charge transfers are the precursor in the optimum paths of many standard reactions, or else, reactions have a high possibility of taking different paths. I have also succeeded to develop a theory simultaneously providing accurate orbital energies of valence, core and Rydberg orbitals and a excitation energy (band-gap) calculation theory of the highest-level accuracy for nano-scale catalytic reaction analyses.

研究分野：理論化学

キーワード：反応の軌道エネルギー論 高精度励起エネルギー計算理論 反応経路解析

1. 研究開始当初の背景

計算機性能の向上とともに今世紀に入り化学実験の検証に不可欠な存在になりつつある量子化学計算において、主要理論となっているのが密度汎関数法(DFT)である。DFTには電子移動励起やファンデルワールス結合などが再現できない問題があったが、それを解決したのが本研究代表者の開発してきた長距離補正(LC)である。LC-DFTは軌道エネルギーを史上初めて定量的に再現する理論であることが近年明らかになった。この高精度軌道エネルギーを使えば、化学反応を軌道エネルギーにもとづいて解析できる。それは半導体のバンド・表面反応や金属触媒反応の簡便な解析法の開発につながる。

2. 研究の目的

本研究は、LC-DFTによる高精度軌道エネルギーにもとづく新しい化学反応解析理論を開発し、軌道エネルギーによる金属触媒活性評価法を開発することを目的とする。具体的には次の研究課題を遂行する。

- (1) 化学反応の分子軌道論を軌道エネルギーについて拡張する。また、この方法を分子軌道論の拡張として基礎づけ、反応軌道エネルギー論を構築する。
- (2) 金属触媒反応や高スピン系計算のため、反応軌道エネルギー論を相対論にもとづく化学反応解析理論へと拡張する。それにより、金属触媒反応を解析する。
- (3) 以上のように開発した理論を固体のバンドに拡張し、半導体表面化学反応解析法や金属触媒活性評価法を開発する。その際、軌道スピノルが多配置性を部分的に取り込む特性を利用し、LC-DFT計算による半導体のバンドギャップ過大評価の解決に取り組む。

3. 研究の方法

- (1) 軌道エネルギーにもとづく反応解析法を開発する。Diels-Alder反応についてLC-DFT軌道エネルギーを反応経路上にプロットするとHOMO-LUMOギャップが反応初期で変化しないことを利用し、どのような反応過程が軌道エネルギーで解析できるか、解析できない反応過程では何が反応を駆動するのかを探る。
- (2) 反応分子軌道論を反応軌道エネルギー論へと拡張する。フロンティア軌道論においては分子軌道の電子分布によって反応部位や反応方向を推論する。しかし、化学反応の解析には本来、高度な電子相関を取り込んだ高精度な理論を必要とし、定性的な議論しかできない分子軌道イメージでは議論できない。軌道エネルギー論へ拡張することで、反応の定量的な議論を可能にする。
- (3) 金属錯体反応解析のための相対論的な化学反応解析法を開発する。スピン・軌道相互作用を取り込んだ相対論的なLC-DFTにより、金属錯体反応を軌道(スピノル)エネルギーによって解析する。

(4) 相対論的LC-DFTにより得た軌道(スピノル)エネルギーをもとに高スピン系の物性を解析する。それをもとに、分子磁性体などの設計に向けた相対論的な高スピン系物性評価法を開発する。

(5) LC-DFTにより、半導体バンドギャップ過大評価の原因を解明する。過大評価は核電荷遮蔽効果の不足に起因するとされてきた。これはDFTが単配置理論であるために擬縮退効果が含まれていないことが原因ということである。相対論的にスピン混成することによって擬縮退効果を取り込み、バンドギャップ過大評価の問題を解決する。

(6) バンドエネルギーにもとづく半導体表面の物性・反応解析法を開発する。固体物性理論の研究者との共同研究により、LC-DFTバンドエネルギーによる解析法を提案する。

(7) 軌道エネルギーにもとづく金属触媒反応の促進機構を解明する。軌道エネルギーにもとづく反応解析により、従来の反応エネルギー相関図では解明できない反応促進要因を解明する。

(8) バンドエネルギーによる燃料電池の酸素還元反応の活性評価法を提案する。従来のこの反応の触媒活性評価はdバンド中心の値をもとに行なわれてきた。これに代わる解析法を軌道エネルギーによる反応解析法をもとに開発する。

4. 研究成果

(1) 軌道エネルギーにもとづく反応解析法の開発に成功した(下記「主な発表論文等」の原著論文)。反応に関与する分子軌道の軌道エネルギー差を固有反応経路上にプロットした規格化反応ダイアグラム(図1)を作成する。反応初期過程におけるその傾きがある閾値以下である場合は、反応が初期電子移動のみで進行することを示すため、反応性が高いとした。反応に主に寄与する軌道は、反応全体において最も軌道エネルギーを変化させる占有・非占有価電子軌道として特定した。固有反応座標は反応全体に一定間隔にプロット点を決める方法を使った。計算の結果、標準的な反応の6割以上について、最安定反応経路上の反応関与軌道エネルギー差の傾きが閾値以下、つまり初期過程が電子移動で進行することが分かった。それ以外の4割弱

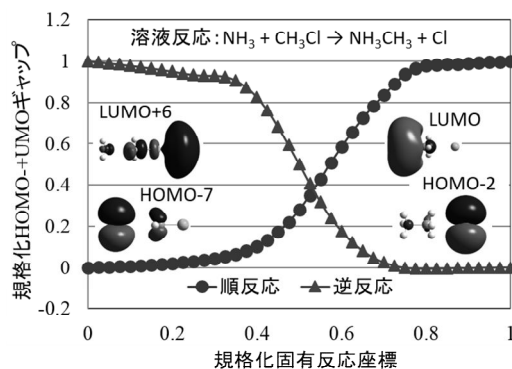


図1. 規格化反応ダイアグラム例。

の反応の多くは、反応障壁が逆反応より圧倒的に低いことが分かった。さらに驚くべきことに、上記のいずれにも当てはまらない S_N2 反応などの反応については、反応が最安定反応経路で進行しない可能性が実験的に提案されていることを発見した。このことは、反応の最安定経路について初期過程が電子移動のみで進行しない場合は、他の反応経路を採る可能性が高いことを示している。

(2) 反応分子軌道論を軌道エネルギーについて拡張した反応軌道エネルギー論を構築した(現在論文執筆中)。反応分子軌道論として著名な福井謙一らによるフロンティア軌道論を物理的に基礎づける理論として、コンセプトチュアル DFT が存在する。この理論にもとづくと、反応が進行するのは、電子占有数変化で電子密度が変化する箇所である(フロンティア軌道論)のと同様に、軌道エネルギーが最も変化する反応経路である。このことは、反応に主に寄与する軌道が反応全体において最も軌道エネルギーを変化させる占有・非占有価電子軌道であるとする先の仮説を物理的に裏付ける。ちなみに、その反応寄与軌道は電子をやり取りする最外殻軌道に相当するので、それらの軌道エネルギーが変化しないことが物理的に証明されている。したがって、上記の軌道エネルギーにもとづく反応解析法は、フロンティア軌道論と同等の物理的妥当性を持つ反応軌道エネルギー論であることを立証することに成功した。

(3) 内殻と価電子の軌道エネルギーおよび励起エネルギーを同時に高精度再現する理論の開発に史上初めて成功した(原著論文)。内殻電子の軌道・励起エネルギーについては、LC-DFT でも定量的に再現しない物性として問題が残されていた。以前研究代表者が開発した領域的自己相互作用(RSIC)法に擬スペクトル(PS)法を導入した PSRSIC 法を LC-DFT に組み合わせた理論(LC-PR-DFT)

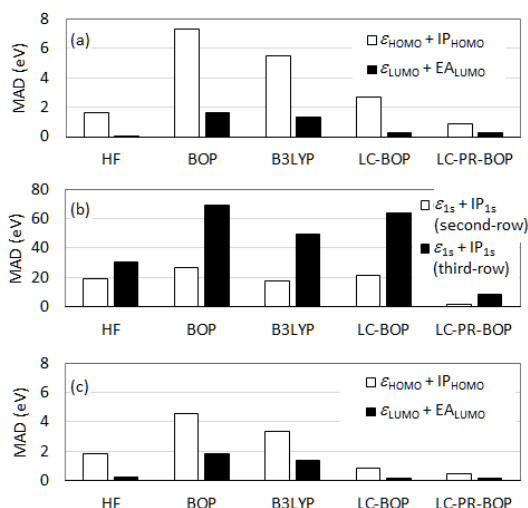


図2. 占有・非占有軌道エネルギーの - IP・- EA からの平均絶対誤差: (a) 水素・希ガス原子の HOMO・LUMO, (b) 内殻 1s 軌道, (c) 典型分子の HOMO・LUMO.

により、この問題を解決した。PSRSIC 法は、分子の中の自己相互作用領域(電子間相互作用しない電子の存在する領域)を特定し、その領域の交換エネルギーのみを PS 法で計算する補正である。LC-PR-DFT は、内殻軌道・励起エネルギーを改善するのみならず価電子軌道・励起エネルギーも改善する汎用性のきわめて高い理論である。

(4) LC-DFT のバンドギャップ過大評価の原因を解明し、解決法を提案した(原著論文)。1次元拡張系であるポリアセチレンとオリゴアセンについて軌道エネルギー差と励起エネルギー(バンドギャップ)を比較した。その結果、ポリアセチレンの場合にはどれほど系を拡張しても両者には大きな違いが存在し、その差は電子と正孔との交換相互作用であるエキシトン結合エネルギーに起因すること、およびそれは通常の DFT で無視されている長距離交換に支配されていることを示した。また、LC-DFT により長距離交換を取り込んだ時間依存 DFT(TDDFT)計算を行なうことでその問題は解決することも明らかにした。さらに、2次元系の半導体で最も重要な系の一つであるグラフェンについて計算を行ない、同様にエキシトン結合エネルギーが重要であることを明らかにしている(現在論文執筆中)。

(5) 2電子励起効果を取り込んだ究極的に高精度な大規模系励起エネルギー計算理論の開発に成功した(原著論文)。従来最も利用されている TDDFT は 1電子励起のみ取り込んだ理論であり、2電子励起効果を取り込むと計算時間がかかりすぎるという問題があった。TDDFT に 2電子励起効果を簡便に取り込む理論としてスピンフリップ(SF) TDDFT があるが、この理論は励起エネルギーを過小評価しすぎるという問題が報告されてきた。本研究では、LC-DFT を SF-TDDFT に組み合わせたところ、ポリアセチレンについて実験値並に高精度だが膨大な計算時間がかかる *ab initio* 多参照理論と同レベルの高精度励起エネルギーを与えることが分かった(図3)。このことは、SF-TDDFT には LCが必要であることを示すとともに、2電子励起効果を取り込んだ高精度励起エネルギー

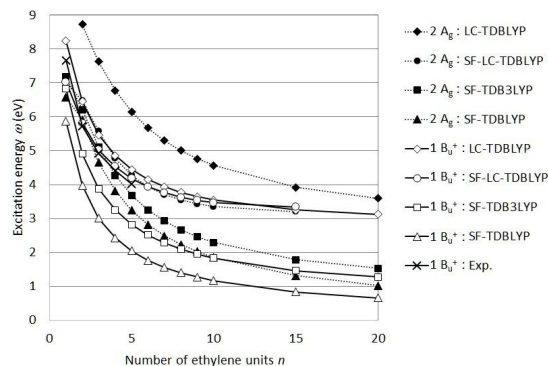


図3. ポリアセチレンの励起エネルギーポテンシャル計算値。

計算を高速に行なえる TDDFT の開発に世界で初めて成功したことを意味する。

(6) 燃料電池研究の一環として、プロトン交換膜の低湿挙動の違いの原因を解明し、そのプロトン伝導機構を提案することに成功した(原著論文)。プロトン交換膜として最も著名な Nafion 膜は、機械的安定性や環境適合性に劣るうえに高価であるため、それに代わるプロトン交換膜が求められている。様々なプロトン交換膜が提案されてきたが、Nafion 膜は低湿条件下におけるプロトン伝導性の高さによって依然として優位性を確保している。この問題を解決するため、低湿におけるプロトン交換膜のプロトン伝導機構を検証した。その結果、低湿でのプロトン伝導は従来考えられてきた機構ではなく、リレー機構(図 4)で進行する可能性が高いことを提案した。リレー機構におけるプロトン伝導は、水素結合交代(Grotthuss 機構)でもプロトン化水分子の拡散(vehicle 機構)でもなく、プロトン化水クラスターのスルホン酸基間のリレーによって進行する。この機構は、後に Nafion 膜の赤外吸収スペクトルの実験・理論共同研究によっても裏付けられた(現在論文投稿中)。

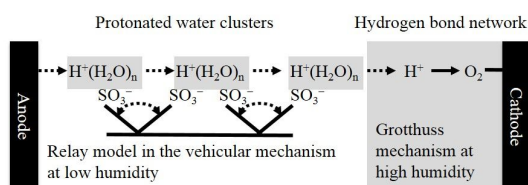


図 4 . 燃料電池のプロトン交換膜のプロトン伝導のリレー機構。

(7) 金属触媒反応に適用できる反応軌道エネルギー論の開発の第一歩として、白金ナノクラスター上の燃料電池の酸素還元反応に関する研究を行なった。LC-DFT による計算の結果、酸素分子吸着によって白金ナノクラスターの構造が劇的に変化することが分かった。その安定化エネルギーは膨大であるため、酸素環境下で白金ナノクラスターは分解すると考えられる。これは実は実験的にも妥当である。しかし、実際の酸素還元反応は水溶液中で進行し、ナノクラスター上は水分子で占有されている。したがって、酸素還元反応を議論するには、水分子占有白金ナノクラスターモデルが必要であるが、自由度の大きさから計算時間がかかりすぎる。現在この問題の解決法を考えている段階である。

(8) 相対論的 LC-DFT の化学反応への適用を当初計画していたが、検証の結果、相対論的効果は分子の化学反応においてほとんど効果的でないことが明らかになった。そのため、より重要な高精度軌道エネルギーの再現や TDDFT 励起エネルギーへの 2 電子励起効果の取り込みに研究の焦点を移す結果となり、それはきわめて高精度な軌道・励起エネルギー

ー計算法の開発につながった。ただし、金属触媒反応の遷移金属表面においては、元素がスピンをもつため、相対論的効果がきわめて重要な役割を果たす。したがって、金属触媒反応への反応軌道エネルギー論の適用後にこの問題に取り組むつもりである。

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 12 件)

原著論文

T. Tsuneda, R. K. Singh and A. Nakata, "Relationship between orbital energy gaps and excitation energies for long-chain systems", J. Comput. Chem., 査読有, **37**, 1451 - 1462, 2016, DOI: 10.1002/jcc.24357

T. Tsuneda, K. Miyatake, and M. Watanabe, "Theoretical Investigation of Local Proton Conductance in Proton Exchange Membranes for Fuel Cells", R. K. Singh, Chem. Phys. Lett., 査読有, **608**, 11 - 16, 2014, DOI: 10.1016/j.cplett.2014.05.076

T. Udagawa, T. Tsuneda, and M. Tachikawa, "Electron-nucleus correlation functional for multi-component density functional theory", Phys. Rev. A, 査読有, **89**, 052519(1 - 6), 2014, DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.89.052519>

T. Tsuneda and R. K. Singh, "Reactivity index based on orbital energies", J. Comput. Chem., 査読有, **35**, 1093 - 1100, 2014.

M. A. Addicoat, Y. Nishimura, T. Sato, T. Tsuneda, and S. Irle, "Stochastic Search of Molecular Cluster Interaction Energy Surfaces with Coupled Cluster Quality Prediction. The Phenylacetylene Dimer", J. Chem. Theor. Chem., 査読有, **9**, 3848 - 3854, 2013, DOI: 10.1021/ct4003515

A. Nakata and T. Tsuneda, "Density functional theory for comprehensive orbital energy calculations", J. Chem. Phys., 査読有, **139**, 064102(1 - 10), 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4817404>

R. K. Singh and T. Tsuneda, "Reaction Energetics on Long-range Corrected Density Functional Theory: Diels-Alder Reactions", J. Comput. Chem., 査読有, **34**, 379 - 386, 2013, DOI: 10.1002/jcc.23145

S. Suzuki, T. Tsuneda, and K. Hirao, "A

theoretical investigation on photocatalytic oxidation on the TiO₂ surface", J. Chem. Phys., 査読有, **136**, 024706(1 - 6), 2012, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3676261>

総説

T. Tsuneda, "Chemical reaction analyses based on orbitals and orbital energies", Int. J. Quantum Chem. Special Issue on "Theoretical Chemistry in Japan" **115**, 査読有, 270 - 282, 2015, DOI: 10.1002/qua.24805

常田 貴夫, 「相対論的密度汎関数法」, 日本コンピュータ化学会誌 特集号「相対論的量子化学とその周辺」(Journal of Computer Chemistry, Japan, Vol. 13), 査読有, 71 - 82, 2014, DOI: <http://doi.org/10.2477/jccj.2013-0013>

T. Tsuneda and K. Hirao, "Long-range Correction for Density Functional Theory", WIREs Computational Molecular Science, 査読有, **4**, 375 - 390, 2014, DOI: 10.1002/wcms.1178

T. Tsuneda and K. Hirao, "Self-interaction corrections in density functional theory", J. Chem. Phys., 査読有, **140**, 18A513(1 - 13), 2014, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4866996>

〔学会発表〕(計 30 件) 招待講演のみ記載 国際学会

T. Tsuneda, "Theoretical investigation on local proton conductance in proton exchange membranes", in "EMN meeting on Membranes", Hotel Novotel World Trade Center Dubai, Dubai, UAE, Apr. 5-8, 2016.

T. Tsuneda, "Reaction analyses based on orbital energies", in "The Seventh Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 7)", Ambassador Hotel, Kaohsiung, Taiwan, Jan. 25-28, 2016.

T. Tsuneda, "Reconsideration of chemical reactivity indices", in "The 6th Japan-Czech-Slovak International Symposium on Theoretical Chemistry (JCS-2015)", Congress Center of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia, Oct. 11-15, 2015.

T. Tsuneda, "Theoretical Investigations on

Band Gaps of Extended Systems", in "The 36th Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2015)", TOP Hotel Prague, Prague, Czech Republic, July 6-9, 2015.

T. Tsuneda, "On the difference between band gaps and orbital energy gaps", in "A cluster of topical meeting on Current Trends in Condensed Matter Physics (CTCMP) 2015", National Institute of Science Education and Research (NISER), Bhubaneswar, India, Feb. 19-22, 2015.

T. Tsuneda, "Relationship between excitation energies and orbital energy gaps for large systems", in "The 9th International Conference on Computational Physics (ICCP9)", the National University of Singapore, Singapore, Jan. 7-11, 2015.

T. Tsuneda, "Orbital energy gaps vs excitation energies for extended systems", in "10th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2014)", Casa Piedra Santiago, Chile, Oct. 5-10, 2014.

T. Tsuneda, "Looking Toward Quantum Chemistry on the Exascale", "US-Japan Workshop on Exascale Applications, Gatlinburg", Park Vista Hotel, Tennessee, USA, Sep. 5 - 6, 2014.

T. Tsuneda, "Present and Future Status of Quantum Chemistry", in "3rd Frontier Chemistry Center (FCC) International Symposium", Hokkaido Univ., Sapporo, July 13-14, 2014.

T. Tsuneda, "Density functional theory for comprehensive orbital energy calculations", 2013 International Workshop on Computational Science and Engineering, National Taiwan University, Oct. 14-17, 2013.

国内学会

常田 貴夫, 「拡張系励起の長距離交換と2電子励起の効果」, シンポジウム「量子化学の最近の進展 - 大規模・複雑系の量子化学シミュレーション -」, 理化学研究所計算科学研究機構, 神戸市, 2016年3月23日.

常田 貴夫, 「拡張系のエキシトン結合

エネルギー」, 研究会 凝縮系の理論化学, 琉球大学, 沖縄県中頭郡, 2016年3月10 - 11日.

常田 貴夫, 「化学反応の軌道・軌道エネルギー論」, 第5回量子化学スクール, 分子科学研究所, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2015年11月17日.

常田 貴夫, 「燃料電池の理論研究: 電解質膜を中心に」, 元素戦略プロジェクト 触媒・電池元素戦略研究拠点第7回公開シンポジウム, 京都大学, 京都, 2015年9月25日.

常田 貴夫, 「理論化学の現在と未来」, 第42回北大理論化学セミナー, 北海道大学, 札幌, 2014年6月12日.

常田 貴夫, 「DFT交換相関汎関数とその補正」, 新化学技術推進協会 (JACI) 計算化学勉強会, JACI, 東京, 2013年9月13日.

常田 貴夫, 「軌道エネルギーにもとづく化学反応の新しい解析法」, 日本分析化学会第62年会特別シンポジウム, 近畿大学, 大阪, 2013年9月10日.

常田 貴夫, 「長距離補正密度汎関数法が導く新しい量子化学」, 第18回高分子計算機科学研究会講座, 東京工業大学, 東京, 2013年8月7日.

常田 貴夫, 「DFTによる分散力結合計算での長距離補正の必要性」, 日本物理学会 (広島大学) シンポジウム, 広島大学, 東広島, 2013年3月28日.

常田 貴夫, 「軌道エネルギーに関する最新の研究」, スーパーコンピュータワークショップ, 分子科学研究所, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2013年1月22 - 23日.

常田 貴夫, 「軌道エネルギー研究の歴史と最近の進展」, 第24回量子化学セミナー, 早稲田大学, 東京, 2013年1月17日.

常田 貴夫, 「化学者のための密度汎関数理論」, 京都大学理学部集中講義, 京都大学, 京都, 2012年11月6 - 7日.

常田 貴夫, 「化学のための密度汎関数理論」, 第52回分子科学若手の会夏の学校, 東京大学, 東京, 2012年8月20 - 24日.

〔図書〕(計4件)

単著

Takao Tsuneda, "Density Functional Theory in Quantum Chemistry" (Springer), 2014, 200, DOI: 10.1007/978-4-431-54825-6

常田 貴夫, 「密度汎関数法の基礎」(講談社), 2012, 236.

共著

常田 貴夫, 「錯体化学のための密度汎関数法」, 錯体化学会選書 「金属錯体の量子・計算化学」, 山口・榊・増田編著 (三共出版), 2014, 21.

T. Tsuneda and T. Taketsugu, "π-Stacking on Density Functional Theory: A review", in *π-Stacked Polymers and Molecules*, Ed. T. Nakano (Springer), 2013, 26, DOI: 10.1007/978-4-431-54129-5

〔その他〕

ホームページ等

<http://rare-events.org/tsuneda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

常田 貴夫 (TSUNEDA, Takao)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号: 20312994