

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25410011

研究課題名(和文) 分子性液体の統計力学と量子化学に立脚した溶液内化学過程の究理

研究課題名(英文) Studies on Chemical Processes in Solution Phase based on Molecular Liquid Theory and Quantum Chemistry

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：我々がこれまでに開発・拡張を行ってきた量子化学理論と液体の統計力学理論を基軸に、溶媒和による電子状態の変化やそれによって引き起こされる過程を、化学反応、光過程、輸送過程などを対象として解析してきた。より具体的には、水中のアニリンのイオン化に伴う電子状態変化、メロシアン色素分子のソルバトクロミズム、イオン液体となるフェロセン類縁体分子の溶媒和、PYP発色団モデル分子の光吸収と水和などを取り上げて、その詳細を分子レベルで明らかにしてきた。またこれらと並行して、溶液内分子の構造とダイナミックスの理論の拡充を企図し、溶液内分子の構造揺らぎ理論や拡散律速反応の理論など種々の分子理論の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Based on the quantum chemical and/or statistical mechanical theories, which we have been developed so far, the change of electronic structure caused by solvation and the subsequent processes were analyzed concerning a variety of chemical reactions, photo processes etc. More specifically, we clarified details at molecular-level on the change of electronic structure of solvated aniline upon the ionization, solvatochromism of merocyanine dye molecule, solvation of ferrocene analog molecule composing of ionic liquid, hydration of model molecule of PYP chromophore and so on. Furthermore, we developed various molecular theories such as the theory of structural fluctuation of a molecule in solution and the theory of diffusion controlled reaction, aiming at expanding the theory of structure and dynamics of molecules in solution phase.

研究分野：理論化学

キーワード：RISM RISM-SCF-SEDD 理論化学 統計力学 量子化学

### 1. 研究開始当初の背景

膨大な研究成果が蓄積されている有機化学反応・生体内反応など、多くの化学反応は溶液内で起こり観測されている。ソルバトクロミズムは溶媒和によって分子の電子状態が変化することを端的に物語っているが、こうした電子状態の変化が分子の反応性をも変えることは想像に難くない。実際、実に多くの化学反応において顕著な溶媒依存性が見出されることは広く知られている事実である。長らく立ち遅れ気味であった、これら溶液内化学過程を扱うための理論手法は、近年になって急速に脚光を浴び発展しつつあるものの十分ではなく、『標準的』理論手法の確立には至っていない。溶液内化学過程に関する実験研究者の期待と実際の理論計算とは未だ大きな隔たりがあると言わざるを得ない。

### 2. 研究の目的

我々がこれまでに開発・拡張を行ってきた RISM-SCF-SEDD 法を基軸として、また関連する方法をさらに発展させることで、幅広い溶液内化学現象の分子論的機構を明らかにする。

(1) あらゆる現象を扱うことはもとより不可能であるが、代表的な反応、光現象、輸送過程などについて、溶媒和による電子状態の変化やそれによって引き起こされる過程の詳細、溶媒和構造やそれが果たす分子レベルの役割を詳細に検討する。

(2) 溶液内化学過程を包括的に取り扱うための新しい方法論として、分子の溶媒和構造とその動力学を扱う方法、分子の電子状態をより効率よく計算するための方法の構築に取り組む。

### 3. 研究の方法

溶液内化学過程を扱う場合は、汎用の量子化学計算パッケージ (GAMESS) へ組み込む形で我々の開発して来た RISM-SCF-SEDD 法を用い、量子化学および液体論に基づく考察を行った。その他新たな理論開発に当たっては、個別にプログラムパッケージを作成して利用した。

### 4. 研究成果

第2項「研究の目的」に掲げた項目に沿って、以下説明する。

#### (1) 様々な溶液内化学過程の分子論的解明

RISM-SCF-SEDD 法は、量子化学理論と液体の積分方程式理論 (RISM) を融合した方法であり双方の利点を継承している。これまでに有機溶媒や水、電解質溶液、イオン液体などにおける化学過程を幅広く扱ってきた。本課題では QM/MM 法も併用しながら適宜比較を行い、様々な溶液系における化学現象を対象として、分子レベルでその詳細を議論した。

#### [メロシアン色素分子]

RISM-SCF-SEDD 法に TDDFT 法を組み入れ、Brooker's メロシアンと呼ばれる色素分子について、ジクロロメタン、アセトニトリル、メタノール、水など様々な溶液中における計算を行った。また並行して平均場 QM/MM 計算とも比較した (図1)。ソルバトクロミズムについては、PCM 法が極性の大きい溶媒に対してやや頭打ちになるのに比べ、RISM-SCF-SEDD 法や平均場 QM/MM 法は実験結果と比較して、良好な一致を与えた。一方、DFT で用いる汎関数の依存性は比較的大きく、定量的な議論のためには慎重な選択が求められることを見いだした。

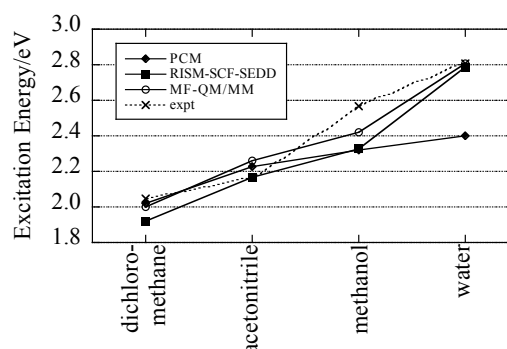


図1 メロシアン色素の溶媒和効果

#### [フェロセン類縁体分子のイオン液体]

フェロセンニウムカチオン ( $\text{Fc}^+$ ) と TFSAn などのアニオンからなる塩は、 $\text{Fc}^+$  に由来する磁性など様々な電子物性が発現する室温イオン液体となる。そこで周囲の他の  $\text{Fc}^+$  と TFSAn アニオンにより溶媒和された  $\text{Fc}^+$  の電子状態と磁気異方性を RISM-SCF-SEDD 法で調べた。その結果、溶媒和を受けても  $\text{Fc}^+$  の電子状態や spin-orbit coupling の大きさは殆ど変わらず、マクロな磁性にはイオン液体としての溶媒構造が主に反映されることがわかった。また RISM-SCF-SEDD 法で得られる情報に加え、比較的長時間の MD 計算を行って溶媒構造を明らかにした。特に  $\text{Fc}^+$  の一部を長鎖アルキル基で置換された場合、アルキル基同士が集まりうることを明らかにした。これは長鎖アルキルイミダゾリウム系イオン液体と共通した性質である。

#### [生体関連分子のソルバトクロミズム]

タンパク質 Photoactive Yellow Protein (PYP) の発色団である p-クマル酸は水中では pH によって吸収スペクトルが大きく変化することが実験的に知られており、周囲の水素結合網が電子状態に大きな影響を与えていることが窺える。そこで RISM-SCF-SEDD 法を用いた計算を行ってその光吸収特性を調べた。実験では pH に依存してクマル酸のプロトンの付加状態が変化していると考えられるので、(a) 中性状態 pCA、(b) カルボキシル基が脱プロトン化した  $\text{pCA}^-$ 、(c) フェノー

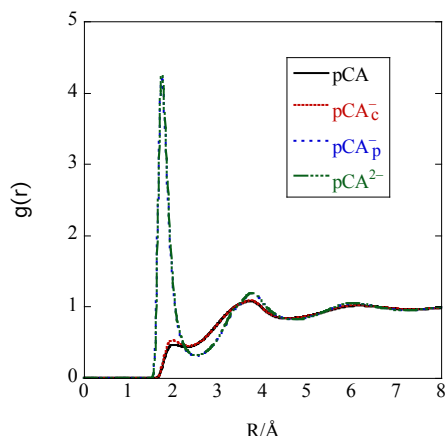


図 2 クマル酸の水和構造

ル側が脱プロトン化した  $pCA^-$ 、(d) これら両者が脱プロトン化した  $pCA^{2-}$  の四つをモデルとし、孤立系および水中での計算をそれぞれ行った。カルボキシル基が脱プロトン化した場合の吸収エネルギーは短波長側に、またフェノール側が脱プロトン化した場合は超波長側にシフトした。得られた吸収エネルギーはいずれも実験結果と極めて良い一致を示し、電子遷移は主に pCA の HOMO-LUMO 間に相当する  $\pi\pi^*$  電子励起に帰属された。図 2 にフェノールの酸素周囲の動径分布関数を示す。プロトン脱離に伴ってピークは高く顕著になり、強い水素結合が形成されることが分かる。なお、この研究は、論文掲載誌の表紙を飾るなど、高く評価された。

同様に GFP 発色団のモデル分子である HBMIA に対しても RISM-SCF-SEDD 法と TDDFT を組み合わせ、プロトンの付加状態の変化に伴うソルバトクロミズムについて計算を行った。この結果、水、エタノールおよび DMSO 中の励起エネルギーが高く、実験的に知られている傾向を正しく再現した。

上記以外にも、リチウムイオン二次電池系で観測されるエチレンカーボネイト (EC) やビニレンカーボネイトの分解還元反応について計算を行った。強いクーロン相互作用のために、こうした電解質中での反応の理論的取り扱いには一般に容易でなく、前例も非常に限定される。ここでは、特にリチウム塩の効果について注目するために、3つの環境下

(孤立分子系、純粋な EC 溶媒と Li 塩を 1M 加えた溶液) で計算を行い比較した。反応はアニオン種を経て進行し、電解質との間に強い静電相互作用が働くことから、3つの環境で経路に沿った自由エネルギー変化の様相は大きく異なり、律速過程も変化することを見いだした。特にリチウム塩存在下ではこうした変化は非常に大きい。溶媒和自由エネルギーの解析から、各中間状態の安定化は、双極子-溶媒間の静電相互作用によって定性的に説明される。また、中間状態においてリチ

ウムイオンは特定の位置に配位しているのではなく、むしろ周囲に広く分布していることを見いだした。

この他、アニリンのイオン化ポテンシャルに対する水和の影響や、水中でのマイケル付加反応について調べ、溶液中におけるエネルギー変化をそれぞれ計算した。pH の変化に伴うフェノールフタレインの電子状態変化と溶媒和の影響についても調べ、特に構造変化の寄与と水和に伴う安定化について水和分子の自由エネルギー面に基づいて明らかにしている。

## (2) 溶液内化学過程を包括的に取り扱うための新しい方法論の開発

溶液を構成する分子の構造と動態を調べるために有効である、種々の統計力学理論を開発した。主な成果は以下の通りである。

### [分子構造に関わる理論]

RISM を含む相互作用点表示に基づく積分方程式理論では、全ての分子の構造は相互作用点間距離の関数で記述されるため、構造変化を直感的に理解しにくい。そこで距離の情報を二面角へ変換する手続きを考案した。多くのイオン液体を構成する分子は直鎖部位を含んでいるが、この方法を用いることで比較的容易に解析を行えるようになった。

### [構造揺らぎの積分方程式理論]

通常 RISM 理論では、分子の構造は固定されて特定の配座しか表現できない。一方、実際の溶液中の分子の構造は周囲の溶媒の影響の下で揺らいでおり、汎用される分子シミュレーション法からも、こうした様子は容易に観察できる。しかし構造揺らぎの分布関数が直接議論されることはあまり多くない。そこで分子内相関関数に対する新規積分方程式理論を提案した。これまでに提案されている類似の統計力学理論は一成分 (純溶媒) 系のみを対象としているが、本課題では無限希釈系の溶質分子を扱える点が大きな特徴である。さらに溶媒和効果を理解する上で最も重要である溶媒和自由エネルギーについても、構造揺らぎを頭に考慮した表式を解析的に導出した。この理論を水中の様々な長さの直鎖アルカンに対して適用し、構造揺らぎを適切に記述できることを示した。

上記以外に、高い並列化効率を有し、三元溶媒和構造を直接扱える MC-MOZ 法を電子状態理論とハイブリッドした新しい方法 (MC-MOZ-SCF 法) も開発された。

### 分子のダイナミクスに関わる理論

蛍光消光反応やタンパク質の基質結合などで見られる拡散律速反応を記述する分子理論を提案した。従来理論における難点である並進・回転運動の 6 次元を直接扱う複雑さを回避するために、Zwanzig-Mori の射影演算

子法に基づいて原子サイトの分布関数に対する一般化 Langevin 方程式を導出し、この式に含まれる 3 体の密度相関に対して 3D-RISM 理論に基づくことで近似的な解析表現を得た。さらに拡散近似を導入する事で、最終的に分子性液体に対する新規 3 次元 Smoluchowski 方程式の導出に成功している。この方程式に対して反応吸収境界条件を設定することで、二原子分子液体における拡散律速反応モデル系 ( $A^*+B \rightarrow A+B$ ) の解析を行い、拡散極限近似が成り立つ長時間領域で、反応分子分布と速度定数が MD 法の結果を非常に良く再現することを示した。

以上の他に、原子核に対する量子効果を扱うために、経路積分法を用いた量子力学手法 (Ring Polymer MD) についての研究を進め、モデル反応や、プロトン移動反応についての計算を行った。

なお当該課題は、巨大分子系の電子状態をよく計算するための方法も検討してきたが、量子力学的モデルハミルトニアンを基礎に据えて研究を展開することで、遷移金属錯体などを含むより幅広い分子をも対象とでき、最も有望でかつ効率的であることから、体制を強化した上で最終年度前年度に基盤研究 B へ移行している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件) [全て査読有]

- (1) Kenji Hirano, Hiroshi Nakano, Yoshihide Nakao, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, "Photo Absorption of *p*-Coumaric Acid in Aqueous Solution: RISM-SCF-SEDD Theory Approach", *J. Comp. Chem.*, **38**, 1567-1573 (2017) DOI:10.1002/jcc.24784
- (2) Ken Kajita, Hiroshi Nakano, and Hirofumi Sato, "A theoretical study on the optical absorption of green fluorescent protein chromophore in solutions", *Mol. Sim.*, **43**, 997-1003 (2017) DOI:10.1080/08927022.2017.1315769
- (3) Kento Kasahara and Hirofumi Sato, "A theory of diffusion controlled reactions in polyatomic molecule system", *J. Chem. Phys.*, **145**, 194502 (2016) DOI:10.1063/1.4967400
- (4) Kenichi Kikui, Seigo Hayaki, Kentaro Kido, Daisuke Yokogawa, Kento Kasahara, Yoshihiro Matsumura, Hirofumi Sato, and Shigeyoshi Sakaki, "Solvent structure of ionic liquid with carbon dioxide", *J. Mol. Liq.*, **217**, 12 (2016) DOI:10.1016/j.molliq.2015.06.061
- (5) Kentaro Kido, Kento Kasahara, Daisuke Yokogawa, and Hirofumi Sato, "A hybrid framework of first principles molecular

orbital calculations and a three-dimensional integral equation theory for molecular liquids: Multi-center molecular Ornstein-Zernike self-consistent field approach", *J. Chem. Phys.*, **143**, 014103 (2015) DOI:10.1063/1.4923007

- (6) Hiroshi Nakano, Junki Noguchi, Tomoyuki Mochida, and Hirofumi Sato, "Theoretical Studies on the Electronic States and Liquid Structures of Ferrocenium-Based Ionic Liquids" *J. Phys. Chem. A*, **119**, 5181-5188 (2015) DOI:10.1021/jp509859f
- (7) Yoshihiro Matsumura, and Hirofumi Sato, "An integral equation theory for solvation effects on the molecular structural fluctuation" *J. Chem. Phys.*, **143**, 014104 (2015) DOI:10.1063/1.4923038
- (8) Takuya Wada, Hiroshi Nakano, Hirofumi Sato, "Solvatochromic Shift of Brooker's Merocyanine: Hartree-Fock Exchange in Time Dependent Density Functional Calculation and Hydrogen Bonding Effect", *J. Chem. Theor. Comp.*, **10**, 4535-4547 (2014) DOI:10.1021/ct5004884
- (9) Yoshihiro Matsumura, and Hirofumi Sato, "Theoretical study on the ionization of aniline in aqueous solutions", *Chem. Phys. Lett.*, **584**, 103-107 (2013) DOI:10.1016/j.cplett.2013.08.081

[学会発表] (計 28 件)

- (1) 棚橋祐太、笠原健人、中農浩史、福田良一、佐藤啓文「フェノールフタレインに関する理論的研究」第 39 回溶液化学シンポジウム、産業技術総合研究所つくばセンター共用講堂(2016)
- (2) 笠原健人、佐藤啓文「拡散律速反応ダイナミクスの分子理論」第 39 回溶液化学シンポジウム、産業技術総合研究所つくばセンター共用講堂(2016)
- (3) Takuya Iwakawa, Nozomu Oda, Hiroshi Nakano, Hirofumi Sato, "Toward a method to calculate quantum rate constants of chemical reactions in solution using ring polymer molecular dynamics method", JFS-Joint Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex System, FIFC Kyoto University (2016)
- (4) Kento Kasahara, Hirofumi Sato, "A theory of diffusion controlled reactions in polyatomic molecule system", 4th International Conference on Molecular Simulation (ICMS 2016), Crowne Plaza Shanghai Hotel, Shanghai (2016)
- (5) Hirofumi Sato, "Molecular theory of chemical processes in condensed phase", (招待講演) International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems (MSCRS2016), Noyori Conference Hall, Nagoya University (2016)

- (6) Kento Kasahara, Hirofumi Sato, "Diffusion-controlled Reactions in Polyatomic Systems Based on Smoluchowski-like Equation", International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems (MSCRS2016), Noyori Conference Hall, Nagoya University (2016)
- (7) 笠原健人、佐藤啓文「分子性液体における拡散律速反応」第10回分子科学討論会、神戸ファッションマート(2016)
- (8) Yuta Tanahashi, Hirofumi Sato "Theoretical study of phenolphthalein in solution" 第32回反応化学討論会、大宮ソニックシティホール(2016)
- (9) 笠原健人、佐藤啓文「分子性液体中における拡散律速反応ダイナミクス」第19回理論化学討論会、早稲田大学西早稲田キャンパス(2016)
- (10) 棚橋祐太、佐藤啓文「溶液中のフェノールフタレインにおける電子状態と吸光波長に関する理論的研究」日本化学会第96春季年会、同志社大学京田辺キャンパス(2016)
- (11) 佐藤啓文「凝縮系化学過程の分子理論」(招待講演)神戸大学理学研究科セミナー、神戸大学(2015)
- (12) Hirofumi Sato, "Molecular theories for chemical processes in the condensed phase Molecular theories for chemical processes in the condensed phase", Bristol-Heidelberg-Kyoto symposium, The university of Bristol (2015)
- (13) 岩川卓矢、佐藤啓文「溶液内分子の電子励起スペクトルの理論研究」第5回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀(2015)
- (14) 丸山健太、中農浩史、佐藤啓文「ピチオフェン誘導体の光学的特性に対する溶媒和効果の理論的研究」日本化学会第95春季年会、日本大学理工学部(2015)
- (15) 岩川卓矢、佐藤啓文「分子の励起スペクトルに対する溶媒和効果の理論研究」日本化学会第95春季年会、日本大学理工学部(2015)
- (16) Hirofumi Sato, "Chemical Processes in Solution Phase at Molecular Level: Reaction, Excitation and Diffusion" (招待講演), Pure and Applied Chemistry International Conference 2015(PACCON2015), Bangkok (2015)
- (17) 梶田憲、佐藤啓文、中農浩史「GFP発色団の溶液中での光吸収の理論的考察」日本化学会第94春季年会、名古屋大学(2014)
- (18) 小田望、笠原健人、中農浩史、佐藤啓文「RISM-SCF-SEDD法によるエチレンカーボネートの還元分解反応の理論的研究」日本化学会第94春季年会、名古屋大学(2014)
- (19) 原健太朗、山口滋、中農浩史、佐藤啓文「RISM-SCF-SEDD法による水中のマイケル付加反応に関する理論的研究」第37回溶液化学シンポジウム、アバンセ佐賀市(2014)
- (20) 佐藤啓文、中農浩史、城戸健太郎、笠原健人「分子性液体の分布関数理論の開発とその展開」計算分子科学研究拠点第5回研究会、岡崎コンファレンスセンター(2014)
- (21) 坂本純一、佐藤啓文「HMB/TCNE錯体の電荷移動に関する理論的研究」第8回分子科学討論会、広島大学(2014)
- (22) 笠原健人、佐藤啓文「リチウムイオン二次電池の電解質溶液中におけるビニレンカーボネート分解反応に関する理論的研究」第16回理論化学討論会、福岡市健康づくりサポートセンター(あいれふ)(2013)
- (23) 成田真弘、佐藤啓文、中尾嘉秀「固体中で励起した分子の構造緩和に関する理論的研究」第7回分子科学討論会、京都テルサ(2013)
- (24) 柘井基典、佐藤啓文「双直交基底第二量子化に基づく波動関数解析手法」第7回分子科学討論会、京都テルサ(2013)
- (25) 柘井基典、佐藤啓文、中尾嘉秀「レニウムと第一周期遷移金属からなる一次元鎖錯体の磁気的性質に関する理論的研究」錯体化学会第63回討論会、琉球大学(2013)
- (26) Kento Kasahara Hirofumi Sato, "Theoretical Study of the additive decomposition in Lithium-Ion Batteries", The 33rd International Conference on Solution Chemistry (33ICSC), Kyoto Terra (2013)
- (27) Hirofumi Sato, "Molecular Level Theories for Chemical Phenomena in Solution Systems" (招待講演), The 5th JCS International Symposium, Todai-ji Culture Center (2013)
- (28) 佐藤啓文「液体の理論化学」(招待講演)九州大学理学部化学教室談話会公開講演会、九州大学理学部化学科(2013)
- [図書] (計1件)
- (1) 横川大輔、佐藤啓文、三共出版、錯体化学選書10「金属錯体の量子・計算化学」(分担執筆)、(2014) 177-194.
- [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