

## 部分構造モデルを用いた分子軌道計算

兵頭志明

## Molecular Orbital Calculation with Local Structure Model

Shi-aki Hyodo

## 要 旨

多くの原子が含まれる系の分子軌道計算において、対象とする系の一部に注目した部分構造モデルが用いられることが多い。このモデルが有する性格について、特に官能基と軌道の局在化という視点から解釈を行った。官能基などの化学的常識を意識したモデル化と適切なパラメーターを選択することによって、部分構造モデルを用いた分子軌道計算が積極的な情報を提供し得る計算手法となることを確認した。

• •

## Abstract

The local structure model, for the molecular orbital calculation of systems including a large number of atoms, was rationalized on the basis of well-established chemical concepts, especially the *functional group* and the *localization of orbital in chemical reactions*. By modeling with the previ-

ously established chemical concepts and selecting parameters suitable to the given problem, the molecular orbital calculation with a local structure model was found to be a useful approach to the electronic-state-based character of large systems.

## キーワード

分子軌道法，部分構造，クラスター，スペクトル，置換基効果，分子間相互作用，固体酸，周期性高分子

## 1. はじめに

材料中の原子配列や材料物性を電子レベルから検討することの意義は多くの人が認めるところとなっている。この目的のために、分子軌道法<sup>1)</sup>をはじめとする計算物理・計算化学の手法が国内の企業に導入され始めて久しい。利用可能なソフトウェアも様々なレベルのものが販売されるようになってきている。しかし、複雑な構造を有する材料の電子構造をそのままの形で数値的評価に供することは、一般には不可能である。通常、電子レベルでの検討は微視的な領域の問題に限定されるが、それでも、現実的に電子状態の計算を実行できる範囲は極端に小さな領域に制限されている。このことは、計算対象としての構成原子数が多く取れないことを意味している。

このような制限があるにもかかわらず、電子状態計算の結果として得られる情報の豊富さは魅力的である。基本的な計算結果である波動関数からは、原理的には物質中の電子が関係するあらゆる物理量が算出されるからである。上記の問題を回避するためのアプローチとして、注目している現象に対して最も寄与が大きいと考えられる部分を抽出し、その局所構造における電子状態計算から様々な予測、推論を行おうというやり方がある。部分構造モデルやクラスターモデル<sup>2)</sup>と呼ばれるものである。これらのモデル化は、選びだした部分構造が注目している現象の本質を支配しているという立場に立って行われる。しかしながら部分構造モデルを用いた電子状態の計算では、計算が実行できる範囲で選ばれたモデルであるという側面が強調され、そこで行われているモデル化の意味が不明確になることがしばしばある。

本研究では、このような性格を持つ部分構造モデルが採用されている背景について考察し、分子軌道計算における部分構造モデルの位置付け、計算結果を一般化し得る要素などについて検討することを目的とした。定性的にはあるが、部分構造モデルの持つ性格がある程度整理されたと思われるので、ここで報告しておきたい。

## 2. 代表構造としての部分構造モデル

部分構造モデルを用いた電子状態計算では、計算が実行できる範囲でモデル構造が選ばれているという側

面が強調されていると指摘した。この側面は、計算対象が目的物質の代用物であるといういくぶん消極的な要素を強調している。注目している材料の性質を代表し得るという視点でモデル構造が選択されると、より積極的に捉えられるはずである。以下では、このような視点で選ばれたモデル構造を「代表構造」と呼ぶことにする。まず、このような意味合いの「代表構造」というものが概念として成立し得るものかどうかについて解釈、検討する。

### 2.1 官能基と軌道の局在化

化学の基本的な考え方のひとつに、官能基<sup>3)</sup>の概念がある。例えば、アルコールのOH基はメタノールでもエタノールでもベンジルアルコールでも共通する性質を持っているとする考え方である。それぞれの分子における個性は当然現われてくるが、他の官能基とは明確に区別される特徴的性質があるとするものである。例えば、ベンジルアルコールがクロロホルムのような物質と水素結合を形成し得るかといった問題に対して、アルコール一般の問題から捉えていこうとすればメタノールを考察の対象に切り替えても研究として成立し得る。アルコール一般の代表としてメタノールに注目したことになる。もちろん、ベンジルアルコール・クロロホルム系の結合エネルギーが必要ならばベンジルアルコールそのものを対象にすべきである。一般的な性質を議論するのか個別的な数値を要求するのかによって問題の扱い方が異なってくることになる。

いくつかの、分子の性質を表す物理量には官能基に固有な値が提案され、これらの間に加減則を仮定することによって分子個々の値が近似的に再現できることが知られている。例えば、グループ電気陰性度<sup>4)</sup>や、結合モーメント<sup>5)</sup>などといった仮説である。現在では、分子軌道計算などの普及によって、これらの仮説はほとんど省みられなくなってきてはいる。しかし、これらの経験的な知見は、局所的な電子構造が化合物の反応性や電気的性質を支配していると仮定することの根拠となり得るものである。

局所的な電子構造が化合物の反応性を支配するというアイディアに対する理論的検討は、福井らによって系統的に行われた。一連の成果のひとつとして相互作用フロンティア軌道という概念の提出が挙げられる<sup>6)</sup>。相互作用フロンティア軌道は、通常の分子軌道とは異なり、相互作用し合う相手分子に近い部位に局在化し

ている。相互作用による安定化が軌道の重なりのおおきい状態ほど有利に行われることによる。例えば、 $s$ -,  $p$ -原子軌道が化合物を形成する際に $sp_2$ や $sp_3$ といった混成軌道を形成すると考えることによって色々な化合物の電子構造が比較的単純に理解できることはよく知られている。孤立原子では不安定なこれら混成軌道が化合物で安定になるのも、相互作用する相手の軌道との重なりが大きくなるためである。同様のことは大きな分子の反応の過程でも成立しており、このことを理論的に説明したのが福井らの理論であると言える。相互作用フロンティア軌道の概念は、特別な官能基を含まない分子の反応でも成立している<sup>7)</sup>。

## 2.2 部分構造の抽出と終端

赤外吸収分光や核磁気共鳴分光など、化学物質の構造同定に利用される分光法では、官能基ごとの特性吸収帯が整理されており、特定のエネルギー領域に現われる吸収帯の有無によって構造同定が可能であることが認められている<sup>8)</sup>。官能基という部分構造が、近似的には電子的に独立な振る舞いを示すことを保証している。従って、官能基に注目することにより、代表構造として意味のある部分構造を抽出し得ると期待される。

実際に分子軌道法などを用いた検討を行うには、部分構造を終端する必要がある。部分構造モデルを終端しないと結合する相手を与えないことになり、非結合電子対のような高いエネルギー状態にある軌道を生成する。この状況は、部分構造が元の系内に埋め込まれているときとはかなり異なった状態に対応する。従って、部分構造の抽出によって余った「結合の手」は、何らかの形で終端しておく必要が生じる。

有機分子を対象にするときには、メチレン鎖部分を水素原子で置き換えることがよく行われている。この終端方法に理論的な保証はないが、電気陰性度を比較してみるとある程度納得できる。Hinzeらが整理した結果<sup>4)</sup>によると、水素とメチレンの電気陰性度はそれぞれ2.20と2.30である。これらの値は、アミノ基の2.82、水酸基の3.53などと比べると互いにかかなり近い値となっている。電気陰性度は、電子の引き付けやすさ、すなわち電子分布に対する変化の与えやすさを示す指標である。電気陰性度が近い値になっているということは、それぞれを置き換えても電子分布はかなり似かよったものになると考えることが出来る。

## 2.3 部分構造モデルの限界と正当性の確認

これらの背景を受け入れると、「系の性質を代表する部分構造」は具体的に指定し得ると期待できる。代表構造として部分構造モデルを抽出すると、後の計算ではその部分構造を孤立系として取り扱うことになる。後で議論するように(3.1節)このようなモデルに基づいた計算結果には絶対値そのものよりも、何らかのパラメーターの変化に対する系の状態の変化傾向に意味がある。パラメーター変化に対して部分構造が周囲とは独立な応答を示すときには孤立系としての取り扱いには何ら問題はない。この場合、部分構造モデルに基づく計算の結果は、代表構造としての性質を十分に表現しているといえる。これに対し、部分構造とその周囲が独立でない応答を示す場合には注意が必要となる。特に、パラメーター変化に伴い部分構造とその周囲とで電子のやり取りが生じる場合には、部分構造を孤立系と見なすことは不可能となる。このような状況に対応できる理論が提出されている<sup>9)</sup>が、通常の部分構造モデルの範囲では、電子のやり取りの有無が、モデルの限界を与えるひとつの基準になると考えられる。

選ばれた部分構造モデルの正当性は、得られた結果の合理性によって判断されることが多いが、定量的な検討も行われている<sup>10)</sup>。直感的には、検討対象となる一連の化合物に対して実測値と計算値との相関を取ってしまうという方法が考えられる。Fig. 1には、フッ素を含むいくつかの有機化合物について、炭素原子

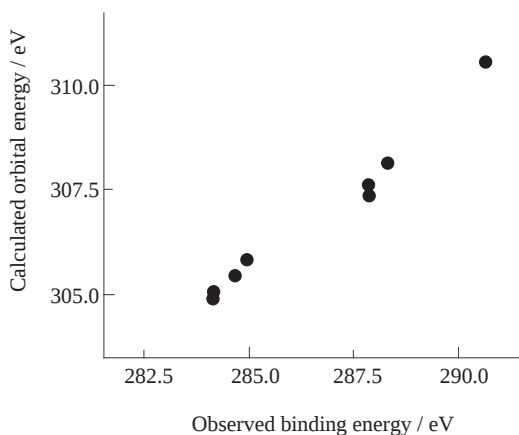


Fig. 1 Observed electron binding energies and calculated orbital energies of carbon 1s core orbital of various hydrocarbon fluorides.

の1s軌道に帰属されるX線光電子スペクトル(XPS)と分子軌道計算によって算出した炭素の1sを主体とする分子軌道の軌道エネルギーとの相関図を示す。実測値は、ポリエチレンやポリフッ化エチレンなどすでに構造が明確になっている一連の高分子の測定から得たものである<sup>11)</sup>。計算値は、汎用分子軌道計算プログラム GAUSSIAN 80<sup>12)</sup>により基底関数に4-21G<sup>13)</sup>を用い、エネルギー勾配法<sup>14)</sup>による構造最適化を行った構造で算出した値である。計算した分子は、メタン、エタンとそれらの一連のフッ素誘導体である。ひとつの炭素原子に直接結合しているフッ素原子の数に応じてXPSの化学シフトは系統的に変化しており、実測値と計算値は傾き1に極めて近い相関関係を示している。この相関は、炭化水素系化合物のC1s XPS化学シフトにおけるフッ素の置換基効果に対して、計算対象とした一連の低分子が代表構造として意味のあるモデル物質であることを示している。この結果に基づくと、隣接基への置換も含めたフッ素原子の結合の仕方によるC1s XPS化学シフトが整理でき、関連する未知物質の構造同定などにも応用が可能である。このような応用の結果についてはすでに報告した<sup>15)</sup>。

### 3. 分子軌道計算によって分かること

前章では、これまでの化学的知識の蓄積によって理解されていることを定性的に解釈し直し、「代表構造」としての性格を有する部分構造モデルが考え得るものであることを指摘した。しかし、このように定性的に理解できる範囲の事柄に対して改めて分子軌道法などの計算を実行する必要はあまりない。ハンドブックなどのデータを少し調べてみる程度のことで解釈の方針はかなりつかめるものである。本章では、このような常識の範疇では単純には理解しにくい問題に注目し、部分構造モデルを用いた分子軌道計算の意味について検討を試みた。

#### 3.1 置換基効果

いろいろな化学的現象に対して、置換基効果という観点から実験事実の解釈、整理が行われてきている。教科書的なレベルで相当にいろいろなことが理解できるまでになっている。常識的な予測に反する実験結果に対して、改めて議論が必要とされる。

ここでは、核磁気共鳴スペクトル(NMR)の常磁性化学シフトにおける置換基効果に現われる異常性につ

いて検討した。Table 1に示したように、ハロゲン化メタンの<sup>13</sup>C NMRはハロゲンの種類によってシフトの傾向が一定ではない<sup>16)</sup>。常識的な予測に反する傾向を示しているものである。この問題に対してはLitchmanとGrantによって詳細な検討が行われているが、本稿では彼らが用いたよりもはるかに単純なモデルに基づいた解析を行い、化学シフトの置換基効果における定性的な傾向を整理した。

問題を一般化して、 $AB_nX_{4-n}$  ( $n = 0 \sim 4$ ) を考える。ここで、BもXも原子である必要は特にない。部分構造としてA原子1個だけを考え、電子状態を表現する波動関数には $sp_3$ 型の混成軌道を選ぶ。BとXの置換の影響は、4つの混成軌道の係数が置換基の導入によって変化すると取り入れる。NMR化学シフトに現われる付加的な磁場は

$$H_{\text{add}} = \frac{2}{3} \left( \frac{q\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_n \frac{1}{E_n - E_0} \left\{ \left( 0 \middle| \sum_j \frac{L_j}{r_j^3} \middle| n \right) \left( n \middle| \sum_k L_k \middle| 0 \right) + \left( 0 \middle| \sum_k L_k \middle| n \right) \left( n \middle| \sum_j \frac{L_j}{r_j^3} \middle| 0 \right) \right\} - \frac{q^2}{3mc^2} \left( 0 \middle| \sum_j \frac{1}{r_j^3} \middle| 0 \right), \quad (1)$$

$q$ : 電子の素電荷,

$\hbar$ : プランク定数/ $2\pi$ ,

$m$ : 電子の質量,

$E_n$ : 励起状態  $n$  のエネルギー,

$E_0$ : 基底状態のエネルギー,

$(a|A|b) \equiv \int \psi_a^* A \psi_b d\tau$ ,  $\psi_a, \psi_b$ : 状態  $a, b$  の波動関数,

$L_j$ :  $j$  番目の電子に作用する角運動量演算子,

$r_j$ :  $j$  番目の電子の位置ベクトル

Table 1 <sup>13</sup>C NMR chemical shifts of various halogen substituted methane.<sup>a)</sup> Tetramethyle silane was chosen to the origine of chemical shift.

| X                              | Cl   | Br    | I      |
|--------------------------------|------|-------|--------|
| CH <sub>4</sub>                | -2.3 | -2.3  | -2.3   |
| CH <sub>3</sub> X              | 24.9 | 10.0  | -20.7  |
| CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub> | 54.0 | 21.4  | -54.0  |
| CHX <sub>3</sub>               | 77.2 | 12.1  | -139.9 |
| CX <sub>4</sub>                | 96.0 | -28.7 | -292.5 |

a) ref. 16)

と表される<sup>17)</sup>。ここで状態間のエネルギー差が全て一定であるという平均励起エネルギー近似

$$\overline{\Delta E} \equiv E_n - E_0 \quad (\text{for all } n),$$

を採用し、混成軌道を構成する原子軌道の動径部分をSlater軌道<sup>18)</sup>で、角度部分を球面調和関数の複素数表現<sup>18)</sup>で表すと、式(1)を具体的に書き下すことが出来る。各混成軌道に1~4の番号を与え、それぞれの軌道(i)の係数を $\kappa_i$ とし、分子配向について平均すると、

$$H_{\text{add}} = \frac{32}{3} \frac{\xi}{a_0} \left( \frac{q \hbar^2}{mc} \right)^2 \frac{2(\kappa_1^4 + \kappa_3^4) + 3(\kappa_1^2 + \kappa_4^2)(\kappa_2^2 + \kappa_3^2)}{\overline{\Delta E}}, \quad (2)$$

$\xi$ : 原子 A の有効核電荷,

$a_0$ : ボーア半径,

という結果が得られた。それぞれの $\text{AB}_n\text{X}_{4-n}$ 分子における係数 $\kappa_i$ は分子構造の対称性から関係が求められる。 $\text{AB}_3\text{X}$ と $\text{ABX}_3$ は3つの軌道の係数が等しく、1つだけが異なる値を持つ。 $\text{AB}_2\text{X}_2$ では係数の値が等しい2つずつの軌道に分けられる。これらの関係を式(2)に代入し、取り得る全ての結合の組み合わせについて平均すると、それぞれの化合物に対して以下のような化学シフトの傾向を示す式が得られた。

$$\text{AB}_3\text{X}: 9a\rho^2 + 6a\rho + a - 16, \quad (3)$$

$$\text{AB}_2\text{X}_2: \frac{7}{2}b\rho^2 + 9b\rho + \frac{7}{2}b - 16, \quad (4)$$

$$\text{ABX}_3: c\rho^2 + 6c\rho + 9c - 16, \quad (5)$$

$$\text{AX}_4: 16d\rho^2 - 16, \quad (6)$$

ただし、 $\rho = \kappa'^2/\kappa^2$ であり、 $\kappa$ はAB結合方向の、 $\kappa'$ はAX結合方向の混成軌道の係数である。また、これらの式から各化合物に共通な定数、

$$\frac{32}{3a_0} \left( \frac{q \hbar^2}{mc} \right)^2 \frac{\kappa^4 \xi(\text{AB}_4)}{\overline{\Delta E}(\text{AB}_4)}, \quad (7)$$

は省いてあり、さらに、

$$a \equiv \frac{\xi(\text{AB}_3\text{X})}{\overline{\Delta E}(\text{AB}_3\text{X})} \frac{\overline{\Delta E}(\text{AB}_4)}{\xi(\text{AB}_4)}, \quad (8)$$

$$b \equiv \frac{\xi(\text{AB}_2\text{X}_2)}{\overline{\Delta E}(\text{AB}_2\text{X}_2)} \frac{\overline{\Delta E}(\text{AB}_4)}{\xi(\text{AB}_4)}, \quad (9)$$

$$c \equiv \frac{\xi(\text{ABX}_3)}{\overline{\Delta E}(\text{ABX}_3)} \frac{\overline{\Delta E}(\text{AB}_4)}{\xi(\text{AB}_4)}, \quad (10)$$

$$d \equiv \frac{\xi(\text{AX}_4)}{\overline{\Delta E}(\text{AX}_4)} \frac{\overline{\Delta E}(\text{AB}_4)}{\xi(\text{AB}_4)}, \quad (11)$$

とおいた。 $a \sim d$ は各化合物の平均励起エネルギーと有効核電荷が分かれば求められる量であるが、ここではパラメーターとして処理することにする。式(3)~(6)は化学シフトに比例する量を示している。パラメーター $a \sim d$ を全て1と置いたときの様子をFig. 2に示した(縦軸の正方向が低磁場シフト、ゼロ点は $\text{AB}_4$ の化学シフトの位置に対応する)。 $\kappa^2$ と $\kappa'^2$ はそれぞれAB結合とAX結合に所属する電荷密度に対応するので、Fig. 2は化学シフトの電荷密度比( $\rho = \kappa'^2/\kappa^2$ )に対する変化を示していることになる。それぞれがパラメーターの異なる2次関数として表されていることが特徴的である。通常 $\rho$ は正であるので負の領域は無意味だが、関数の全体的な様子を見るために図示してある。 $a \sim d$ が全て1の場合は、図のように $\rho = 1$ でシフト量ゼロの

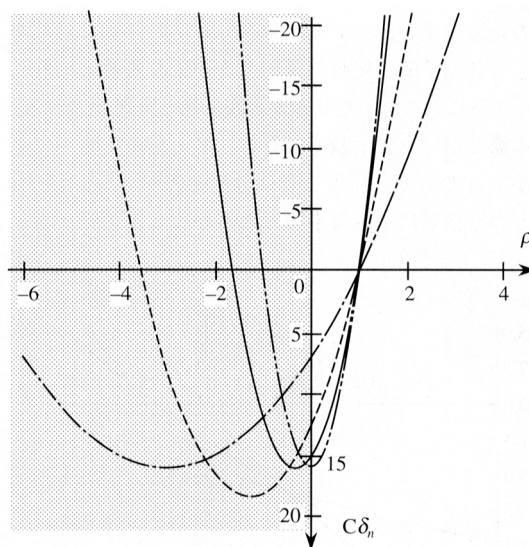


Fig. 2 Calculated curves of NMR chemical shifts( $\delta_n$ )-ratio of electron densities( $\rho$ ) on  $\text{AB}_n\text{X}_{4-n}$  molecules. Parameters,  $a$ - $d$ , of Eqs. 8-11 were set to be 1.  $C$  is a constant (inverse of Eq. 7). The origine of chemical shifts was chosen to be that of  $\text{AB}_4$ . Shaded region ( $\rho < 0$ ) indicates physically meaningless region. — :  $\text{AB}_3\text{X}$ , --- :  $\text{AB}_2\text{X}_2$ , — · — :  $\text{ABX}_3$ , · · · :  $\text{AX}_4$ .

点に集中しているが、実際には $a \sim d$ が全て1である必然性はないので、Fig. 2に示したよりもさらにバリエーションが増えることになる。例えば、 $a = 0.9$ ,  $b = 0.8$ ,  $c = 0.7$ ,  $d = 0.6$ と順番に減少するときの様子をFig. 3に示した。Fig. 3の斜線部分は、化学シフトが $AB_4 < AB_3X < AB_2X_2 < ABX_3 < AX_4$ と一定の順番に並ぶ領域を示している。網かけ部分は $AB_3X < AB_4 < AB_2X_2 < ABX_3 < AX_4$ と順序の入れ替わりが起こる領域を示している。今の段階ではパラメーターは任意であるが、 $\rho$ も含めて可能な値の範囲は広く、実測値の傾向を示す条件は極めてルーズである。

以上に示したように、パラメーター $a \sim d$ が置換基数増加に対して単調な変化を示したとしても化学シフトは単調な変化を示さなくてもよい。Fig. 3の斜線以外の領域では、化学シフトの順番が入れ替わっているところ数が箇所存在している。ここで見られる傾向の本質は、式(1)において波動関数が4次の形で含まれていることにより、化学シフトが各原子軌道に所属する電子の電荷密度の2次関数で表されることにある。この結論は用いたモデルに依存しない。詳細な計算を行うと各原子軌道関数の係わり方がより複雑になるので、さらにいろいろな状況が出現し得ると予想される。

本節で用いた分子軌道計算は、紙と鉛筆で処理できる手計算である。採用した部分構造モデルは、原子1個という極端に小さなものであるが、問題の捉え方に

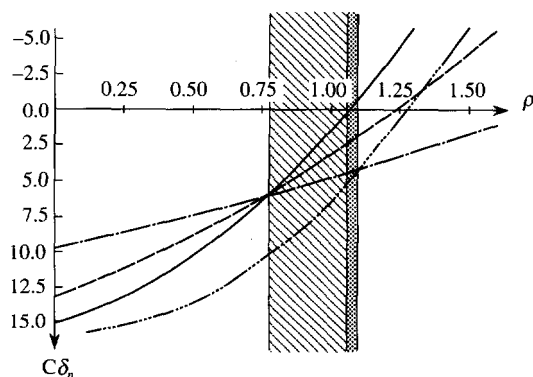


Fig. 3 Calculated curves of NMR chemical shifts( $\delta_n$ )-ratio of electron densities( $\rho$ ) on  $AB_nX_{4-n}$ . Parameters,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $d$ , of Eqs. 8-11 were set to be 0.9, 0.8, 0.7, and 0.6, respectively. See the caption of Fig. 2.

よってはここに示したような整理が可能となる。このように、問題を一般化、単純化することによって現象の本質が浮かび上がってくることがしばしばあるが、重要なことは何らかのパラメーターを変化させたときの傾向を調べることにある。代表構造を抽出するというモデル化とともに、意味のあるパラメーターを選択することも重要な要素となる。

### 3.2 代表構造が示す分子間相互作用の様式

前節では、原子1個に注目したモデル化によって部分構造モデルの性格を検討した。本節では、比較的少数の原子が構成する原子団に注目し、状態の違いを比較するという観点から部分構造モデルの性格を検討する。ここでは、イオン結合を形成する状態と水素結合を形成する状態との比較を試みる。具体的な系としてアンモニウム基と陰イオンからなる系を考える。アンモニウム基を末端に有する有機化合物は、イオン交換によって無機化合物のイオン交換サイトに導入されやすい。このため、有機-無機のハイブリッド材料合成のひとつの手段として注目できる。

アンモニウム基と陰イオンからなる系に対して最も単純なモデルは、アンモニウム基を有する低分子化合物と負電荷との相互作用を考えるものである。しかし、水素結合系は電荷だけでは表現することが不可能であり、何らかの形で陰イオンの軌道を考慮する必要がある。アンモニウム基と1対1に対応する陰イオンを考えることにすれば、負電荷は1価であり、この状態で閉殻構造を取るものが最も一般的である。ハロゲンイオンがその典型と言える。物質の違いは、負電荷を担う軌道の広がり具合の差で考察することが可能ではあるが、汎用のプログラムの範囲ではそのような検討は困難である。ここでは、アンモニウム基と陰イオンからなる系における分子間相互作用の様式の変化を検討するために、このような系を代表する物質として2種類の分子会合体、 $CH_3NH_3^+ \cdot F^-$ と $CH_3NH_2 \cdot HF$ 、を考えることにする。

計算は、非経験的分子軌道法であるHartree-Fock法を用い、プログラムはGAUSSIAN 80<sup>12)</sup>、基底関数は6-31G<sup>\*\*19)</sup>を使用した。イオン性の会合体については、 $CH_3NH_3^+$ と $F^-$ それぞれの分子軌道計算を実行し、エネルギー勾配法による構造最適化を行った上で全エネルギーと電荷分布を求めた。会合体としてのエネルギーは、分子軌道計算によって求めた電荷分布を考慮して、

電荷間のクーロン相互作用の和として算出した。変化させているパラメーターはNとFの間の距離である。非イオン性の会合体については、HF分子をNのローンペアの方向に平行に配置し、それぞれのN-F間距離において残りの構造的な自由度（原子間距離および結合角）について構造最適化を行った。得られた全エネルギーを分子種間の距離に対してプロットしたものをFig. 4に示す。距離無限大に外挿したときのエネルギーがイオン性会合体に比べて中性分子会合体の方が低いのは、分離状態においてそれぞれの分子種における内部エネルギーが異なるためである。 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \cdot \text{F}^-$ が示す曲線（ポテンシャル曲線）は、分子配向を変えると全体的に多少のシフトを示す。アンモニウム基の3回対称軸の方向にフッ素イオンがある場合よりもNH結合軸方向にある場合の方が全体的に安定であった。フッ素イオンの負電荷によって $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ に生じる誘起分極が考慮されていないというモデル上の不備があるが、一般的な、電荷間と電荷・分極率間の相互作用ポテンシャルを考えると、Fig. 4に示したポテンシャル曲線を大きく変更するほどの影響はありえない。 $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HF}$ が示すポテンシャル曲線は $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \cdot \text{F}^-$ に比べて距離の増加に対する収束が速く、Lennard-Jones型などの通常の分子間ポテンシャルとよく似た様子を示している。これらのポテンシャル曲線は距離が約2Åで交差しているが、この距離は $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HF}$ における曲線の極小値を与える距離よりも短いところにある。エネルギーが低いほうのイオン性会合体と非イオン性会合体において、この点におけるそれぞれの原子配置は、水素結合にあ

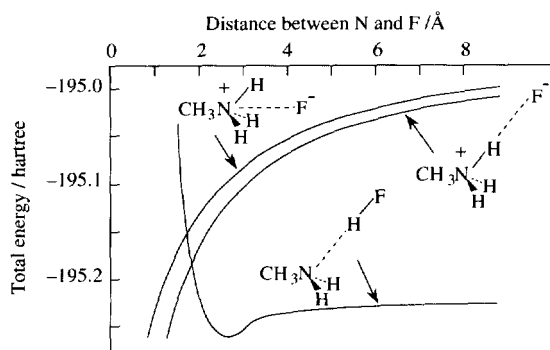


Fig. 4 Potential curves of  $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3 \cdot \text{F}^-$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HF}$ . Molecular conformations are indicated in

ずかるプロトンの位置を除いてほぼ同一である。従って、エネルギーの低い状態ほど安定であるということ を考慮すると、イオンの相互作用で近づいてきた  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \cdot \text{F}^-$ 系は、この点でプロトンを移動して非イオン性の会合体に移り変わると考えられる。アンモニウム基の3回対称軸の方向にフッ素イオンがある場合にはこの点における両者の構造が異なるので、水素結合系への移行にはフッ素イオンの移動も伴うことになる。ポテンシャル曲線全体としてフッ素イオンがNH結合軸方向にある場合の方がエネルギーが低いので、結果としてプロトンの移動だけで水素結合系への移行が起こり得ることを示している。

本稿において採用したモデルは $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \cdot \text{F}^-$ という限定されたものではあるが、得られた結果を定性的な範囲で一般化することは出来る。一般に、完全分離状態のエネルギーはイオン会合体の方が高いので、ポテンシャル曲線の交点は分子種間の距離が短いところにある。すなわち、アンモニウム基を含むイオン性の会合体は、会合体を形成する分子種間の距離がある程度短くなるとプロトン移動を起こして中性分子からなる会合体に変化する可能性がある。立体的な規制などによって距離が短くなることが出来ないこのようなことは起こらないはずである。例えば、アンモニウム基を末端に有する有機化合物と負電荷を持つ結晶性の無機化合物のイオン交換サイトとの相互作用を考えると、負電荷の集中点が無機化合物表面より奥にある場合にはプロトン移動は起こりにくいが、負電荷の集中点が表面近くに存在するとこのような変化が起こり得ることになる。イオンの相互作用によって強固な結合を導入したつもりでも、このようなメカニズムによって無機化合物表面における結合が弱くなってしまうことが十分にあり得ると考えられる。具体的な系についてどの程度の距離でプロトン移動が起こるかを定量的に予測することはこのモデルの範囲では不可能であるが、一般論としてこのような現象が起こり得ることを指摘するには十分なモデルであると言える。実験的には、粘土鉱物の層間にイオン交換によって導入されたグリシン ( $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ ) における $^{15}\text{N}$ -NMRにおいてプロトン移動を示唆するデータが提出されている<sup>20)</sup>。

### 3.3 代表構造が示す反応性

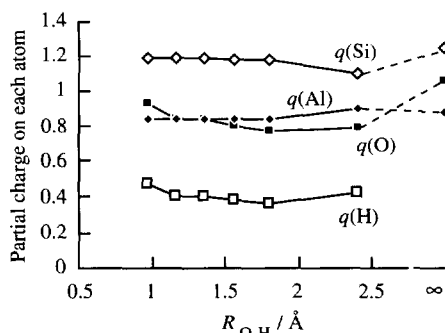
次に、部分構造モデルを用いて物質の反応性を解釈することを考える。化学反応も広い意味では前節で議

論した分子間相互作用の一種であるので、モデルの取り扱いが類似したものになる。具体的な問題として、アルミノシリケートのブレンステッド酸性に注目する。アルミノシリケートは、固体酸触媒としての特徴を持つために化学工業における重要な位置を占めてきた。このようなアルミノシリケートの触媒活性は、シリコンとアルミニウムを主成分とする酸化物が表面に酸性を示すサイトを持ち、これが硫酸などと同様に酸触媒として作用するという一般的性質によることは古くから知られている。

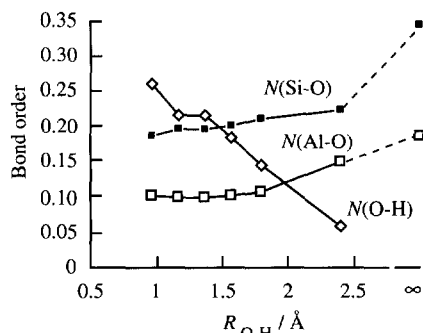
部分構造モデルとして、 $\text{H}_3\text{SiOHAlH}_3$ と $\text{H}_3\text{SiOH}^+\text{SiH}_3$ を選び、それぞれの部分電荷、結合次数、およびポテンシャル曲線についてOH距離依存性を比較した。計算は、前節と同様Hartree-Fock法により、基底関数には3-21G<sup>21)</sup>

を用いた。使用したプログラムはGAUSSIAN 86<sup>22)</sup>である。OH距離以外の構造パラメーターは、エネルギー勾配法によって最適化した。部分構造の終端はOHで行ったほうが安心ではあるが、文献値<sup>10, 23, 24)</sup>も含めた検討によればHによる終端でもOHによる終端とほとんど同一の結果が得られていることから、上記の分子を代表構造として採用した。

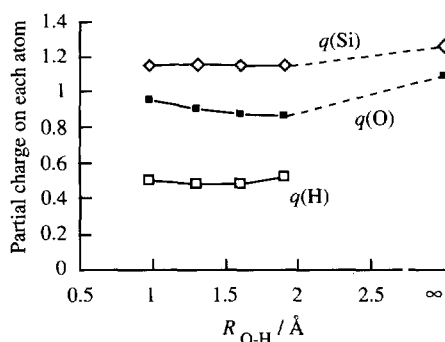
Fig. 5に、 $\text{H}_3\text{SiOHAlH}_3$ と $\text{H}_3\text{SiOH}^+\text{SiH}_3$ における各原子上の部分電荷 (Fig. 5 - a, b) および結合次数 (Fig. 5 - c, d) のOH距離依存性を示す。ただし、図中の部分電荷は絶対値を示しており、酸素の電荷 ( $q(\text{O})$ ) は図の値に負符号を付けたものになっている。その他の値については符号は正であり、そのまま読んでよい。結合次数とは原子対間に存在する電子密度と考えてよい



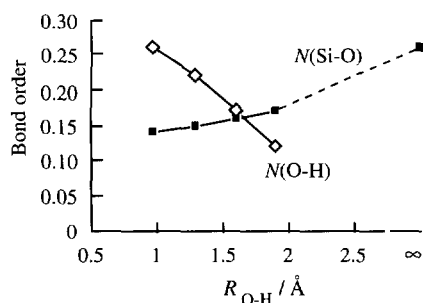
a) Partial charges of  $\text{SiH}_3\text{OH AlH}_3$



c) Bond orders of  $\text{SiH}_3\text{OH AlH}_3$



b) Partial charges of  $\text{SiH}_3\text{OH}^+\text{SiH}_3$



d) Bond orders of  $\text{SiH}_3\text{OH}^+\text{SiH}_3$

Fig. 5 O-H distance ( $R_{\text{O-H}}$ ) dependences of partial charges and bond orders of  $\text{SiH}_3\text{OH AlH}_3$  and  $\text{SiH}_3\text{OH}^+\text{SiH}_3$ .  $q(\text{A})$  is the partial charge on atom A and  $N(\text{A-B})$  is the bond order of bond A-B, where A and B are Si, Al, O, or H.

量である。従って、結合次数が大きいものほどその原子間の結合が強い。結合次数にはいくつかの定義があるが、ここではMullikenの定義<sup>2,5)</sup>に従った値を示してある。なお、結合次数の値は、定義や用いた基底関数によって異なる。変化の傾向から結合の様子を議論することは可能であるが、絶対値にはあまり意味をもたせられないことに注意されたい。Fig. 5が示している特徴は、アルミニウム上の部分電荷 ( $q(\text{Al})$ ) がシリコン上の部分電荷 ( $q(\text{Si})$ ) に比べて小さいこと、およびアルミニウムと酸素の間の結合次数 ( $N(\text{Al}-\text{O})$ ) がシリコンと酸素の間の結合次数 ( $N(\text{Si}-\text{O})$ ) に比べて小さいことの2点である。OH距離の増大に伴い、OH結合に参加していた電子が他の部分に分配されているが、その影響は主に結合次数に現われている。 $\text{H}_3\text{SiOH}^+\text{SiH}_3$  における  $N(\text{Si}-\text{O})$  は、 $\text{H}_3\text{SiOHAIH}_3$  における  $N(\text{Si}-\text{O})$  と  $N(\text{Al}-\text{O})$  とのほぼ中間の値をとっており、Al-Oの結合が比較的弱いものであること、またアルミニウムが結合に参加することによってSi-Oの結合が相対的に強くなっていることが分かる。さらに、OH距離の増大に伴うAl-Oの結合強化が目立つ一方、完全解離 ( $\infty$ ) では  $\text{H}_3\text{SiOHAIH}_3$  におけるSi-O結合が極めて増大しそれに比較してAl-Oはそれほど強くなっていないことも読み取れる。

次に、ポテンシャルエネルギーのOH距離依存性について検討する。 $\text{H}_3\text{SiOHAIH}_3$  と  $\text{H}_3\text{SiOH}^+\text{SiH}_3$  におけるポテンシャルエネルギーのOH距離依存性をFig. 6に示す。これらの曲線の性質を把握するために、それぞれを静電ポテンシャル曲線と比較した。 $\text{H}_3\text{SiOHAIH}_3$  ではOH距離の増大に伴って電荷が分離される系であるのでクーロンポテンシャル ( $U = A/R_{\text{OH}} + B$ ) に、 $\text{H}_3\text{SiOH}^+\text{SiH}_3$  では中性分子とプロトンイオンに分離する系であるので電荷 - 双極子相互作用ポテンシャル ( $U = C/R_{\text{OH}}^2 + D$ ) にフィッティングした ( $A, B, C, D$  はフィッティングパラメーター)。ここで得られたパラメーター  $A \sim D$  を Table 2に示す。 $\text{H}_3\text{SiOHAIH}_3$  で特徴的なことは、分子軌道計算によって算出されたポテンシャルエネルギー曲線がクーロンポテンシャル曲線とよく一致している

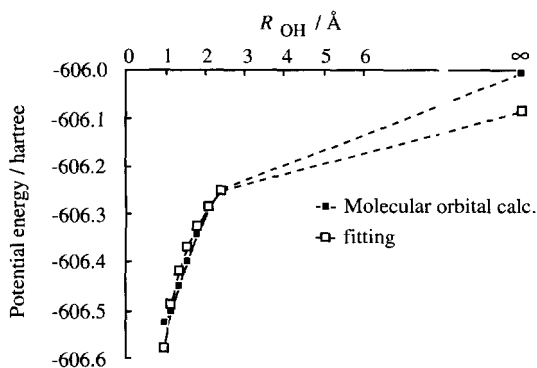
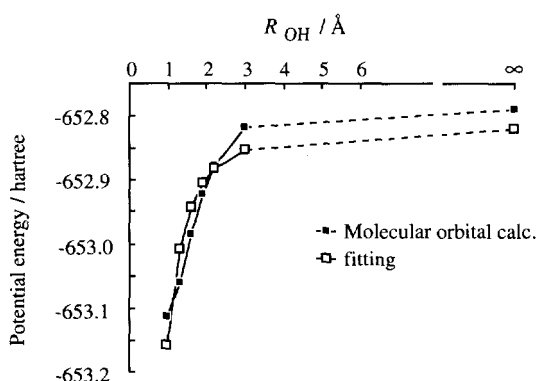
a)  $\text{H}_3\text{SiOHAlH}_3$ b)  $\text{H}_3\text{SiOH}^+\text{SiH}_3$ 

Fig. 6 Potential curves along with O-H distance ( $R_{\text{O-H}}$ ) of a)  $\text{SiH}_3\text{OHAlH}_3$  and b)  $\text{SiH}_3\text{OH}^+\text{SiH}_3$ . Fitting functions were Coulomb potential curve for a) and charge-dipole potential curve for b). Fitting parameters are indicated in Table 2.

Table 2 Fitting parameters of Fig. 6.<sup>a)</sup>

|                 |           | Root mean squer deviation | Total energy on complete dissociation<br>hartree |
|-----------------|-----------|---------------------------|--------------------------------------------------|
| A/(charge)      | B/hartree |                           |                                                  |
| -0.99700        | -606.033  | 0.0266                    | -606.008                                         |
| C/(charge) Bohr | D/hartree |                           |                                                  |
| -1.14976        | -652.817  | 0.0347                    | -652.791                                         |

a) 1 hartree  $\approx$  27.21 eV. 1 Bohr  $\approx$  0.53Å, charge: Number of electron.

ことである。Table 2のパラメーターAは原子単位系での電荷の積を表している。この値は約-1であって、Fig. 5に示した $\text{H}_3\text{SiOHAlH}_3$ における酸素の部分電荷がほぼ-1であることを考え合わせると、+1価と-1価の電荷どうしのクーロンポテンシャルを表していると考えることが出来る。従って、 $\text{H}_3\text{SiOHAlH}_3$ のプロトン解離はかなり短距離のうちからイオンのに行われていると考えられる。一方、 $\text{H}_3\text{SiOH}^+\text{SiH}_3$ では分子軌道計算の結果と静電ポテンシャルとの一致はあまりよくない。フィッティングパラメーターCから+1価の電荷と相互作用している双極子モーメントの値を求めると2.92 Debye (1 Debye  $\approx 3.3 \times 10^{-30}$  Cm) となり、分子軌道計算で得られた中性分子での値 (0.821 Debye) に比べて3倍以上大きな値であった。この分子の場合も酸素原子の部分電荷はほぼ-1であったが、Fig. 6 - bに示した結果はクーロンポテンシャルでは全く再現できなかった。従って、この系における結合には共有結合性が強く残っていると考えられる。

ところで、ここで用いたHartree-Fock法では結合解離エネルギーが正しく評価されない<sup>26)</sup>ということに注意しておかなければならない。Hartree-Fock法では結合解離によって電子配置が変化することがはじめてから考慮されていないためである。さらに、軌道を有限個の基底関数で近似していることによる"basis set superposition error"も存在する<sup>27)</sup>。しかし、計算されたポテンシャルエネルギー曲線が $1/r$ で表されるクーロンポテンシャルとよく一致したことは、このような問題とは独立であると考えられる。それは、 $1/r$ のカーブは原子分子の世界では最も遠距離到達力に起因するポテンシャルカーブであって他の要素によるポテンシャルカーブとは合致しないものだからである。すなわち、他の要素によるポテンシャルカーブは $1/r$ の高次のべきに依存し、より短距離で減衰する性質を持っている。従って、計算されたポテンシャルカーブが $1/r$ の曲線に一致したということは、この系のプロトン解離には他の要素に比べてクーロン力が支配的であることを示しており、Hartree-Fock法の制約を受けない結論であると考えられる。この点を確認するためには、結合解離状態が正しく表現できる、より高精度な計算法で再計算してみる必要があるが、この問題については現在のところ未検討である。

上記の議論により、 $\text{H}_3\text{SiOHAlH}_3$ 分子におけるプロ

トン解離の機構はほとんどクーロン力によって支配されていると考えられる。従って、このOH結合はイオン性が強く、ブレンステッドの塩基 ( $\text{H}^+$ を受け取りやすい) が近くに存在すれば容易に $\text{H}^+$ を放出する。分子内における電子の局在性を考慮すると、この分子の基本構造を部分構造として有する化合物は、ブレンステッド酸性が高いと考えられる<sup>28)</sup>。

#### 4. 高分子の電子状態計算への適用

これまで検討してきた問題は基本的に、対象物質の特定の部位に注目し、その部位に直接結合する原子 (団) の違いによって現われる差異を考察するものであった。すなわち、どの例も広い意味で置換基効果を検討したものである。本章では、周期性高分子を対象とし、部分構造において最適化された電子構造を周期的に配列することで全系の電子状態を見積ってみることにする。

1次元結晶の1電子エネルギーをtight binding modelに基づいて表すと

$$E_k = E_0 - \alpha - 2\beta \cos ka, \quad (12)$$

となる<sup>29)</sup>。ここで、各格子点に属する軌道は $\chi(r - r_m)$ ひとつだけを考えている。 $k$ は波数、 $r$ は電子の位置、 $r_m$ は格子点 $m$ の位置を表す。 $a$ は格子点の間隔 (任意の $m$ に対して $a = |r_m - r_{m-1}|$ )、 $E_0$ は格子点に存在する原子が単独 (無摂動状態) で示すエネルギー固有値である。また、

$$-\alpha \equiv \int \chi^*(r - r_m) \{U(r - r_{m+1}) + U(r - r_{m-1})\} \chi(r - r_m) d\tau, \quad (13)$$

$$-\beta \equiv \int \chi^*(r - r_h) \{U(r - r_{m+1}) + U(r - r_{m-1})\} \chi(r - r_m) d\tau, \quad (h = m \pm 1), \quad (14)$$

$U(r - r_m)$ は格子点 $r_m$ を中心にした無摂動状態でのポテンシャル関数である。また、式(14)は最近接格子点間の相互作用のみを考慮したことを意味している。式(12)は、格子点の数が有限個 ( $n$ 個) のとき、

$$E_j = E_0 - \alpha - 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1}, \quad (j = 1, 2, \dots, n), \quad (15)$$

と書き換えられる<sup>30)</sup>。格子点の総数 $n$ が無限大の極限で式(15)は式(12)に一致する。格子点数が有限個でも全ての格子点が同等であり、この同等性が両端におい

ても成り立っていると仮定すると、式(15)におけるパラメーター $E_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ は $n \geq 2$ において全て共通の値をとる。ここで、 $n = 2$ のときを考えてみる。このとき式(15)は、

$$E_1 = E_0 - \alpha - 2\beta \cos \pi/3, \quad (16-a)$$

$$E_2 = E_0 - \alpha - 2\beta \cos 2\pi/3, \quad (16-b)$$

という2つのエネルギーを示す。すなわち、 $n = 2$ のときのエネルギー $E_1$ ,  $E_2$ が求められれば、2つのパラメーター $E_0 - \alpha$ と $\beta$ が決定され、格子点の総数 $n$ が無限大の極限も含めて式(15)のエネルギーが全て求められることになる。通常のtight binding modelでは、格子点は1原子によって構成されるとして説明されるが、この格子点に分子や部分構造を当てはめても上記の議論は形式的には成立する。そこで、部分構造2個からなるモデルを考え、このモデルにおいて実行した分子軌道計算の結果からパラメーターを算出することを考えてみる。

ポリアセチレンを対象とし、部分構造としてエチレンを選ぶ。 $n = 2$ の構造としてtrans ブタジエンをとれば、all transポリアセチレンのエネルギーが計算されるはずである。trans ブタジエンの分子軌道計算の結果に基づいて算出したall transポリアセチレン ( $n \rightarrow \infty$ ) の $k = 0$ と $k = \pi/2$ におけるエネルギーをTable 3に示した。表中の文献値<sup>31, 32)</sup>は、高分子の周期性を考慮して常法に従って行われた比較的精度の高い計算結果である。上述の方法で求めたエネルギーは、これら文献による値と遜色のないものが得られている。ポリアセチレンにおける他の構造異性体についても部分構造の選び方を工夫することによりTable 3と同程度の精度で計算結果が得られた。これらの結果は、周期性が高い電子状態についても部分構造モデルに基づく考え方が成り立つことを示している。

## 5. おわりに

部分構造モデルを用いた分子軌道計算の性格について、特に官能基と軌道の局在化という視点から解釈を行い、また、分子軌道計算の適用によって理解できる事項を具体例をもって議論した。「代表構造」という見方の導入により、目的物質の一部に注目した計算が有用な情報を与えることを指摘した。金属や共役電子系などへの部分構造モデルの適用は、広範囲に広がった電子構造を強引に打ち切ることになり一見有効なモデルとは考えにくい。しかしこのような場合にも、部分構造間の局所的相互作用の考察によって意味のある

Table 3 Calculated energy band of all trans polyacetylene (in hartree<sup>a)</sup> unit).

|                                            | This work | VEH <sup>b)</sup> | Hartree-Fock with periodic condition <sup>c)</sup> |                       |                      |
|--------------------------------------------|-----------|-------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|
|                                            |           |                   | STO-3G <sup>d)</sup>                               | 8s4p/4s <sup>d)</sup> | STO-3G <sup>e)</sup> |
| $k = 0$                                    |           |                   |                                                    |                       |                      |
| $\epsilon_1$                               | -11.032   | —                 | -11.086                                            | -11.307               | -11.062              |
| $\epsilon_2$                               | -11.018   | —                 | -11.085                                            | -11.304               | -11.061              |
| $\epsilon_3$                               | -1.077    | -1.186            | -1.125                                             | -1.194                | -1.102               |
| $\epsilon_4$                               | -0.680    | -0.781            | -0.782                                             | -0.836                | -0.759               |
| $\epsilon_5$                               | -0.459    | -0.479            | -0.523                                             | -0.592                | -0.497               |
| $\epsilon_6$                               | -0.451    | -0.441            | -0.467                                             | -0.542                | -0.450               |
| $\epsilon_7$ ( $\pi$ -band )               | -0.461    | -0.482            | -0.502                                             | -0.554                | -0.480               |
| $\epsilon_8$ ( first virtual $\pi$ -band ) | 0.502     | —                 | 0.441                                              | 0.232                 | -0.463               |
| $k = \pi/a$                                |           |                   |                                                    |                       |                      |
| $\epsilon_1$                               | -11.032   | —                 | -11.086                                            | -11.306               | -11.062              |
| $\epsilon_2$                               | -11.018   | —                 | -11.085                                            | -11.305               | -11.061              |
| $\epsilon_3$                               | -0.911    | -0.937            | -0.945                                             | -1.010                | -0.918               |
| $\epsilon_4$                               | -0.798    | -0.876            | -0.881                                             | -0.962                | -0.863               |
| $\epsilon_5$                               | -0.642    | -0.616            | -0.610                                             | -0.664                | -0.587               |
| $\epsilon_6$                               | -0.638    | -0.588            | -0.599                                             | -0.658                | -0.577               |
| $\epsilon_7$ ( $\pi$ -band )               | -0.215    | -0.243            | -0.226                                             | -0.262                | -0.195               |
| $\epsilon_8$ ( first virtual $\pi$ -band ) | 0.174     | —                 | 0.085                                              | -0.051                | 0.101                |

a) 1 hartree  $\approx$  27.21eV

b) ref. 31)

c) ref. 32)

d) Second neighbor's interaction

e) Fourth neighbor's interaction

結果が得られる場合があることを示した。

部分構造モデルを用いた分子軌道計算は、系の一部分のみに注目した、一見強引なアプローチに見える。しかし、官能基などの化学的常識を意識したモデル化と、問題の一般化を意図したパラメーター選択により、積極的な情報を提供し得る計算手法であることが確認された。

謝辞 本稿に示した計算は、当所多田雅昭氏、山本豊博士、臼杵有光氏の問題提起によって行ったものである。また、3.3節の計算は杉本憲昭氏が行った。4章の内容は福本敦勇氏との討論によるところが大きい。また、本稿全般に関しては野田正治博士に討論いただいた。

### 参考文献

- 1) 分子軌道法の概要については、兵頭志明、福本敦勇：豊田中央研究所R&Dレビュー, 21-3/4(1987), p.1 ~ 30に示した。この時点でのソフトウェアの動向についても簡単にまとめている。
- 2) 固体表面の問題へのクラスターモデルに基づく分子軌道計算の応用については、Yoshida, S. : J. Surf. Sci. Soc. Jpn., 11(1990), p.390 で議論されている。
- 3) 例えば, Hendrickson, J. B., Cram, D. J. and Hammond, G. S. : Organic Chemistry, Third Edition, sec. 3.2, (1970), McGraw-Hill
- 4) Hinze, J., et al. : J. Am. Chem. Soc., 85(1963), 148
- 5) a) Smyth, C. P. : Dielectric Behavior and Structure, (1955), McGraw-Hill  
b) ref.3), sec. 7.2
- 6) Fukui, K., Koga, N. and Fujimoto, H. : J. Am. Chem. Soc., 103(1981), 196
- 7) 藤本博：化学総説, 38(1983), 180
- 8) 例えば, Dyer, J. R. : Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, (1965), Prentice-Hall
- 9) Nakatsuji, H. : J. Chem. Phys., 87(1987), 4995
- 10) Dovesi, R., et al. : J. Chem. Phys., 86(1987), 6967
- 11) Tada, M. : unpublished data
- 12) Binkley, J. S., et al. : QCPE, 13(1981), 406
- 13) Ditchfield, R. D., et al. : J. Chem. Phys., 54(1971), 724
- 14) Pulay, P. : Application of Electronic Structure Theory, Ed. by Schaefer, H. F., III, Chapt. 4, (1977), p.153 ~ 185,

Plenum

- 15) Hyodo, S. : Adv. X-Ray Chem. Anal. Jpn., 18(1987), 223
- 16) Litchmann, W. M. and Grant, D. M. : J. Am. Chem. Soc., 90(1968), 1400
- 17) Slichter, C. P. : Principles of Magnetic Resonance, (1963), 397p., Harper & Row
- 18) Strauss, H. L. : Quantum Mechanics: An Introduction, (1968), Prentice-Hall
- 19) Hariharan, P. C. and Pople, J. A. : Theoret. Chim. Acta, 28(1973), 213
- 20) Usuki, A. : unpublished data
- 21) Binkley, J. S., et al. : J. Am. Chem. Soc., 102(1980), 939
- 22) Frish, M. J., et al. : "GAUSSIAN 86", (1988), Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Pub. Unit, Pittsburgh PA
- 23) Sauer, J. : J. Phys. Chem., 91(1987), 2315
- 24) Yoshida, S. and Kawakami, H. : J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 80(1984), 205
- 25) Mulliken, R. S. : J. Chem. Phys., 23(1955), 1841
- 26) 例えば, Szabo, A. and Ostlund, N. S. : Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, (1982), Macmillan Pub.
- 27) Boys, S. and Bernardi, F. : Mol. Phys., 19(1970), 553
- 28) ポテンシャル曲線の解析は行われていないが、文献24に同様の議論がなされている。
- 29) 例えば, Kittel, C. : Introduction to Solid State Physics, (1972), John Wiley
- 30) Longuet-Higgins, F. R. M. and Salem, L. : Proc. Roy. Soc. London, A251(1959), 172
- 31) Brédas, J. L., et al. : J. Chem. Phys., 75(1981), 2556
- 32) Karpfen, A., et al. : Theoret. Chim. Acta, 53(1979), 65

### 著者紹介



兵頭志明 Shi-aki Hyodo

生年：1955年。

所属：物性研究室。

分野：分子科学の知見を材料物性研究に活用すること。量子化学計算の応用。量子化学計算プログラムの作成。

学会等：日本化学会，分子科学研究会，溶液化学研究会会員。理学博士。