

束縛条件つき Hartree-Fock 法による有機化学現象の解析

〔研究の背景と目的〕 有機化学現象の経験的観察から，Robinson, Ingold らによって有機電子論が導かれた．有機電子論で用いられる矢印の物理的意味はともかく，その有効性は広く認められ今日も有機化学者によって日常的に利用されている．

福井 - ホフマンに始まる分子軌道概念による有機化学現象の解釈は，量子力学の原理に基づき，自然現象の基本的原理による解釈という自然科学の研究目的に添う．軌道概念によって，有機電子論による解釈の多くは，より統一的に理解されるようになった．現在では，かつての有機電子論のように，軌道相互作用概念を正しく適用できることが有機化学者に課せられた能力の一つとなった．

一方，コンピュータのハードウェアと量子化学計算のソフトウェアの発達は，有機化学現象に伴う全エネルギー計算を容易にし，〔計算化学〕として領域を形成した．この方法で現象を数値的に追尾し，反応速度定数を求めることによって現象の起こる必然性を説明することはできるようになった．しかし，たとえば特定の反応経路のポテンシャルエネルギーが低く，反応進行の理由が付けられても〔なぜその経路が他に比べて低くなるか〕という問いに対する説明と，有機電子論や軌道相互作用の概念にみられるような有機化学現象の統一的解釈を得ることは困難である．したがって，軌道概念と計算化学を有機的に結合させることによって有機化学現象の基本的解釈は進むものと期待される．しかし，この方法では原子以上の系を支配する基本因子である，不確定性原理（関係），重ね合わせの原理，Pauli の原理，および電磁氣的力（私はこれらを第一原理と呼ぶ）と現象との関係が明確には与えられていない．私の研究の大きな目的はここにある．すなわち，有機電子論，軌道相互作用概念と第一原理との関係およびポテンシャルエネルギーにおける第一原理の役割を明らかにすることである．

不確定性原理と重ね合わせの原理は物質の波動性に由来し，電子の運動エネルギーとして与えられるが，両原理の寄与を独立して扱うことはできない．これは両者とも物質の波動性に由来するためである．Pauli の原理による寄与は波動関数のスレーター行列式表現とハートレー積表現によるエネルギー差として与えられ，電磁氣的エネルギーはその演算子に対する期待値として得られる．しかし，現在のところ直接これらの項目を検討対象とするのではなく，分子の全エネルギーを構成する項目すなわち，電子の運動エネルギー（ $\langle T \rangle$ ），1 電子ポテンシャルエネルギー（ $\langle V_{eN} \rangle$ ），2 電子ポテンシャルエネルギー（ $\langle V_{ee} \rangle$ ），および核間反発エネルギー（ V_{NN} ）（これらを全エネルギーの構成成分とよぶ）の化学現象における役割を調べる方法をとる．図 1 にこれらの項の物理的意味

を図示した．系の全エネルギーは4種類の物理的意味のはっきりした各エネルギー成分で表されるので，これらの項の現象に対する役割を解析した方が理解しやすいと考えられる．

量子化学計算は全エネルギーのすべての構成成分を考慮した結果として全エネルギー (E) を与え，全波動関数の各構成成分項に対応する演算子の期待値を求め，それらの挙動を調べればよいと思われる．この方法はエネルギー分割法とよばれ，1960年代初期に Ruedenberg らによって H_2^+ の結合形成の解析に用いられた[1]．

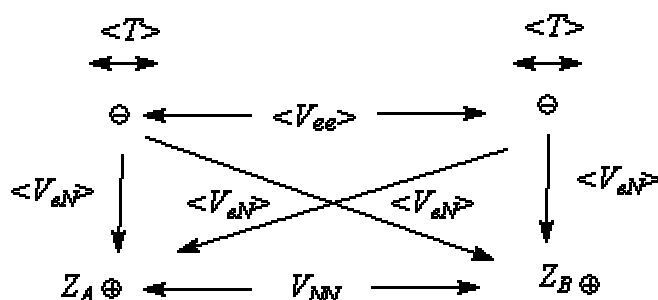


図1．分子を構成する基本的エネルギー項

この方法の大きな分子への適用も試みられたが，すぐに困難に遭遇した．それは，エネルギー成分の演算子に対する期待値は，微少の構造変化に鋭敏に変動するのである[2]． E を運動エネルギー $\langle T \rangle$ とポテンシャルエネルギー $\langle V \rangle$ ($= \langle V_{eN} \rangle + \langle V_{ee} \rangle + V_{NN}$) とに分割した場合について説明すると，最適幾何構造のわずかな変動 (Δ) に対する E の変化は， $E + \Delta E = \langle T \rangle + \Delta \langle T \rangle + \langle V \rangle - \Delta \langle V \rangle$ となり，ここで $\Delta \langle T \rangle \sim \Delta \langle V \rangle$ ， $\Delta \langle V \rangle \gg \Delta \langle E \rangle$ ($= \Delta \langle T \rangle - \Delta \langle V \rangle$) となるのである．具体的には $\Delta \langle T \rangle$ や $\Delta \langle V \rangle$ は $\Delta \langle E \rangle$ の $10^2 \sim 10^4$ 倍に達する．この問題は当時の構造制御・最適化技術では対処できなかった．しかし，エネルギー分割法は私の目的とする有機化学現象を基本因子より説明する方向であり，計算過程における分子構造制御技術の発達した今日，本法を再検討すべきと考えている．事実，近年 Boyd らによる Jahn-Teller[3] また Hund 則[4] の理論的解釈にエネルギー分割法が応用され，復活の状況にある．

【方法1：力の概念を用いたアプローチ】 私はエネルギー分割法を2つの方法で復活を試みている．特徴はいつでも幾何構造を変化させることなく全エネルギー構成成分の役割を調べる方法である．その一つはエネルギー分割成分をそのまま用いるのではなく，核座標 (R) に対する (偏) 微分値を用いる．すなわち， $\langle T \rangle$ ， $\langle V_{eN} \rangle$ ， $\langle V_{ee} \rangle$ ，及び V_{NN} の原子 A の核座標 (R_a) に関する偏微分

値 ($\partial/\partial R_a$) を求め、有機化学現象を力の観点から説明する方法である。Hartree-Fock 法によるエネルギー成分の偏微分値を解析的に求める式を、次のように定式化した[5]。

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_a} = \sum_{r,s} P_{rs} \frac{\partial T_{rs}}{\partial R_a} + \sum_{r,s} \frac{\partial P_{rs}}{\partial R_a} T_{rs} + \frac{1}{\zeta} \left[2 \langle T \rangle + \sum_b R_b \left(\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_b} \right)_0 \right] \frac{\partial \zeta}{\partial R_a}$$

(1)

$$\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial R_a} = \sum_{r,s} P_{rs} \left\{ \frac{\partial V_{rs}}{\partial R_a} + \frac{1}{2} \sum_{t,u} P_{tu} \frac{\partial}{\partial R_a} \left[(rs/ tu) - \frac{1}{2} (rt/ su) \right] \right\} + \sum_{r,s} \frac{\partial P_{rs}}{\partial R_a} \left\{ V_{rs} + \sum_{t,u} P_{tu} \right.$$

$$\left. \left[(rs/ tu) - \frac{1}{2} (rt/ su) \right] \right\} + \frac{\partial V_{MV}}{\partial R_a} + \frac{1}{\zeta} \left[\langle V \rangle + \sum_b R_b \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial R_b} \right)_0 \right] \frac{\partial \zeta}{\partial R_a}$$

(2)

ここで、 P_{rs} , T_{rs} , V_{rs} はそれぞれ、電子密度行列、運動エネルギー行列、1電子ポテンシャルエネルギー行列の要素であり、 ζ は波動関数のスケールファクターである。

この方法を π 電子系と置換基との共役の問題に適用したところ、 π 電子系と置換基との共役には、運動エネルギー安定型の共役とポテンシャルエネルギー安定型の共役とがあることがわかった[6]。たとえば、vinyl 基と-OH 基との共役は電子の運動エネルギーの安定化によって起こるに対し、vinyl 基と-CH(singlet carbene)との共役はポテンシャルエネルギーの安定化によって起こる。さらに、ethane, methanol, methylamine 等の分子内回転障壁の問題へ適用したところ、回転障壁は電子の運動エネルギーに起因していることがわかった[7]。また、この研究を通して、Hellmann-Feynman 定理に基づく静電力は複合力であることを発見した[6]。すなわち、Hellmann-Feynman 定理より、全エネルギーの核座標に関する微分は次式で与えられる。

$$\frac{\partial E}{\partial R} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V_{eN}}{\partial R} \right\rangle + \frac{\partial V_{MN}}{\partial R} \quad (3)$$

一方、全エネルギーをエネルギー成分の和の形で表し、核座標で微分すると、

$$\frac{\partial E}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R} (\langle T \rangle + \langle V_{en} \rangle + \langle V_{ee} \rangle + V_{nn}) = \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{en} \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{ee} \rangle}{\partial R} + \frac{\partial V_{nn}}{\partial R}$$

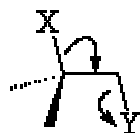
(4)

両者は等しいから，

$$\left(\frac{\partial V_{en}}{\partial R} \right) = \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{en} \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{ee} \rangle}{\partial R} \quad (5)$$

となる．5式は静電力は基本エネルギー項の微分からなり，静電力のみの解析では不十分であり，その微分項の解析によりはじめて現象の原因の究明ができることを示す．

式1, 2からわかるように，エネルギー成分の微分を求めるとき密度関数の R の微分 $\partial/\partial R$ が派生する．この項は有機電子論に有効であると考えられる．たとえば，R-C-C-X の trans 脱離反応を考える．この問題は，C-Y の距離の変化に対する X-C 間の電子密度の変化 ($\partial/\partial R$) が有機電子論の矢印 (C-X 間の電子密度を Q ，C-Y の結合距離を R とする)



にそのまま対応し，全エネルギー構成成分の微分項はこの反応に關与する力關係を示し，さらに軌道理論による解釈との対応がつけられる．

【方法2：束縛条件付き Hartree-Fock 方程式】 もう一つの方法は束縛条件付き (constrained) Hartree-Fock 方程式を解く方法である．束縛条件付き変分法は，理論的あるいは実験的に確定されている演算子の期待値 (たとえば双極子モーメント) を与えるような波動関数を求めるため，1960年代後期に Mukherji, Karplus [8]によって Molecular Quantum Mechanics に導入され，Rasiel, Brown [9]によって一般化された．SCF 方程式には Björnå [10]によって導入され，方法論としては確立された．私は，演算子として，分子に特定の電子構造を与えるような演算子を Fock 演算子に含めることにより，分子の幾何構造を変えることなく，電子構造とエネルギーの關係を求められるものと考えた．電子構造を変数として規定した系の Hartree-Fock 方程式を導き 6式を得た[11]．

$$\begin{cases} P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} C_{\mu}^i C_{\nu}^i = p_k \\ (F + \lambda)C = \epsilon SC \end{cases} \quad (6)$$

ここで、 C は MO の係数の行列、 F は通常の Fock 行列、 S は重なり積分行列である。 p_k は規定された結合次数で、0 とすれば原子軌道 μ, ν 間には電子が存在しなくなる。 p_k は複数あってもよい。 I (行列) は p_k を反映する演算子である。この方法の利点は、全エネルギーおよびその構成成分が電子構造 (bond order) の関数として得られることと、波動関数は規定された電子構造の系に対するハミルトニアン固有関数となる点である。(固有関数であることは、電子の波が定在波であることを示し、定在波でない電子は存在できない。)

有機化学における共役の概念では、共役によって系の幾何構造の変化を伴うか否かが明確でない。しかし、束縛条件付き Hartree-Fock 法は両方の場合について適用でき、共役における幾何構造変化の役割を調べることができる。実際に鎖状不飽和炭化水素に適用して、二重結合間の vertical (幾何構造の変化のない) あるいは adiabatic (構造変化のともなった) 共役エネルギーをそれぞれ 22.3 および 20.1 kJ/mol と算出した。さらに、共役の起こる原因は π 電子の運動エネルギーの低下 (運動エネルギー圧力 (kinetic-energy pressure) の緩和) によることが明らかとなった [11]。

理論有機化学の重要な一面は、(幾何構造が一定条件下の) 電子構造と物性・反応性との関係を求めることであるが、束縛条件付き Hartree-Fock 法はこの問題に直接的な方法を提供する。たとえば、benzene の π 電子の共役の問題を考える。有機化学では、resonance energy は非局在化した電子構造 A と局在化した Kekule 構造 B とのエネルギー差として理解されている。有機化学は実験科学であるので、そのエネルギー差は生成熱の差として受け取られ、A と B の幾何構造は異なる。この過程では π 電子の電子構造変化によるエネルギー変化が、 π 電子と σ 電子の間の相互作用エネルギー変化および幾何構造変化によるエネルギー変化と混じり合い、共役における π 電子の役割がはっきりしなくなる。



束縛条件付き Hartree-Fock 法は A の幾何構造を保ったまま B の電子構造の固有値・固有関数を与える。具体的には、D において、 $P_{\mu\nu}$ を 0 とすれば、B の電

子構造のベンゼンを得ることができる。ベンゼンにおける二重結合間の共役エネルギーを E_R^{vert} とする。A の π 電子エネルギーは、B からわかるように $3 \times E_R^{vert}$ の共役エネルギーと、環状構造に由来する特別な安定化エネルギー (E_S^{vert}) の和である。A の電子構造から B になることによって、330 kJ/mol 上昇し、C に示すように一カ所の π 結合次数を 0 にすると 222 kJ/mol が上昇する。したがって、 E_R^{vert} 、 E_S^{vert} はそれぞれ 54, 168 kJ/mol と算出できる。なお、 E_R^{vert} が鎖状不飽和化合物の場合に比べて大きいのは、ベンゼン環における結合距離が短いせいである。adiabatic 過程でこれらの値を求めると、 E_R^{adia} 、 E_S^{adia} はそれぞれ 26, 102 kJ/mol となる。

ベンゼンの π 電子の分布に関する奇妙な議論がある。ベンゼンが安定であるのは 6 個の π 電子が非局在化した安定電子構造によるというのが、有機化学者と理論化学者が長い間培ってきた共通の認識である。しかし、これを疑問視する論文が数多く出ている。その原点は 1961 年の Berry [12] のノートである。彼はベンゼンの B_{2u} モード (一つおきに結合が伸び縮みする振動) の基準振動が異常に低い ($1310, 1150 \text{ cm}^{-1}$) のは結合交替によって π 電子が安定化される。つまり、 π 電子は Kekulé 型構造のように局在化したほうがより低いエネルギー状態になると想定した。この主張は永い間忘れられていたが、1984 年になって Epiotis [13]、特に Shaik ら [14] によって分子軌道法を用いた精力的な研究が行われ、 π 電子自体は D_{6h} 構造 (正六角形に均等に分布) をとるより D_{3h} 構造 (Kekulé 形の分布) をとったほうが安定であり、ベンゼンが、 D_{6h} 構造をとるのは σ 骨格のためであるという結論に至った。彼等の他いくつかのグループでこの問題が検討されたが、いずれも π 電子の D_{3h} 構造の安定性を支持するものであった。

私はこの結論について有機化学の常識的観点と、量子化学の方法論的観点から疑問を持った。常識的観点とは不飽和化合物の幾何構造を決定するのは π 電子の分布であるということである。つまり、 sp^2 炭素原子の σ 結合は等価であり、不飽和炭化水素の結合交替は π 電子の不均等な分布によって起こる。もしベンゼンに π 電子がなければ、等しい結合距離 (D_{6h}) の構造をもつはずであり、実際に平面構造を保った $(C_6H_6)^{+6}$ 系を分子軌道計算するとそのようになる。したがって、ベンゼンの π 電子が D_{3h} 分布をとる傾向があるなら、ベンゼンは D_{6h} ではなく、 D_{3h} 構造を持つはずである。

方法論的問題点とは、すでに述べたように全エネルギーを σ 電子のエネルギー (E_σ) と π 電子のエネルギー (E_π) とに分割した場合、幾何構造の変化に伴う E_σ と E_π の変化は全エネルギーのその $10^2 \sim 10^3$ 倍に達し、 D_{6h} から D_{3h} への構造変化の座標のとり方で結論は容易に逆転する。これは量子力学的ビリアル定理による必然的なものである。(ビリアル定理は古典力学、量子力学両方において成立する基本的なエネルギー関係式であり、分子においても必ず成立している。

分子のエネルギーに関するいかなる議論もビリアル定理の制限をうける。) ビリアル定理は、

$$\langle T \rangle + E + \sum_{\alpha < \beta} R_{\alpha\beta} \frac{\partial E}{\partial R_{\alpha\beta}} = 0 \quad (7)$$

であらわされる [15]。ここで、 $R_{\alpha\beta}$ は系の原子の核間距離であり、 $\langle T \rangle$ は運動エネルギーの期待値(観測される平均運動エネルギー値)である。構造が最適化された系では、 $\partial E / \partial R = 0$ であるから単純な関係 $\langle T \rangle + E = 0$ または $\langle V \rangle / \langle T \rangle = -2$ が成立する($\langle V \rangle$ はポテンシャルエネルギーの期待値)。ベンゼンは構造最適化されているため、7式の第3項は0である。 π 電子構造をB型の構造に近づけるため、 B_{2u} 座標に従って幾何構造を変化させると、7式の3項が0ではなくなり、全エネルギー(E)を E_{π} と E_{σ} とに分割した場合、一部は E_{π} へ他の一部は E_{σ} へ分配され、分配の割合は座標の取り方に依存する[16]。この分配される量は E 自身の変化に対し $10^2 \sim 10^3$ 倍に達するのである。Shaikらの方法による E_{π} の変化は、 π 電子構造変化によるものと幾何構造変化によるものとが混合されたものである。最近、Shaikら[17]は、quasi-classical stateという物理的意味のはっきりしない参照状態を定義して、幾何構造の π 電子のエネルギーへの寄与が少なくなるような方法で議論しているが、ビリアル定理の本質的問題は全然解決していない。(単純な問題をかえって複雑にして有機化学者を悩ませている感がある。)

ベンゼンの π 電子の分布の問題は束縛条件付き Hartree-Fock 法を用いることで容易に解決する。すなわち、全エネルギーあるいはその構成成分は π 結合次数の関数として得ることができる。図1に結果を示す(basis setはSTO-3G)。縦軸にエネルギーを、横軸にベンゼン環の一つおきの π 結合の π 結合次数をとってある。全エネルギー(E)の最小値の結合次数は、 π 電子の流れに制限を加えない場合、すなわち通常の Hartree-Fock 方程式での結果と一致する。 π 電子の分布を結合交替の方向へ規定すると E はもちろん E_{π} および E_{σ} も上昇する。したがって、 D_{6h} ベンゼンでは、 π 電子は均等分布をとると結論できる。

束縛条件付き Hartree-Fock 法は、化学反応における軌道相互作用の起こる原因を全エネルギー構成成分の立場から説明できるものと期待できる。たとえば、Diels-Alder 反応の場合 結合の起こる原子の原子軌道間の相互作用がある状態及びその間の相互作用が無い状態のエネルギー差について、全エネルギー構成成分の変化の解析から軌道相互作用の起こる原因を説明できるものと思われる。

束縛条件付き Hartree-Fock 法の今後の理論的展開としては、電子相関を考慮するため MCSCF 空間内での束縛条件の定式化で、束縛条件付き MCSCF 方程式の導入を予定している。

【基本的研究思想】 物理学は自然現象を体系化かつ抽象化して成立した学問であり，自然現象を記述する文法のようなものである．ニュートン力学は巨視的系において厳密に成立し，量子力学はすべての系において成立する．有機化学現象は自然現象の一つであり，当然物理法則によって記述されるべきで，これが達成されてはじめてその現象が理解されたといえるであろう．有機化学は現象の抽象化により独自の理論と概念を発展させてきた．これらに物理法則を当てはめことにより理論的基礎を与え，最終的には第一原理より理解することが私の研究の道標である．

[1] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, 34, 326 (1962); C. Edmiston and K. Ruedenberg, *J. Phys. Chem.*, 68, 1628 (1964); 68, 1654 (1964); 68, 1676 (1964); M. J. Feinberg, K. Ruedenberg, and E. L. Mehler, in *Advances in Quantum Chemistry*, edited by P. -O. Lowdin, Vol. 5, Academic Press, New York, p. 27 (1970); M. J. Feinberg and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, 54, 1495 (1971). [2] L. Pedersen and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 46, 3941 (1967). [3] R. J. Boyd, K. V. Darvesh, and P. D. Fricker, *J. Chem. Phys.*, 94, 8083 (1991); J. Wang and R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.*, 96, 1232 (1992). [4] R. J. Boyd, *Nature*, 310, 480 (1984); K. V. Darvesh and R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.*, 90, 5638 (1989). [5] *J. Chem. Phys.*, 96, 6018 (1992). [6] *Chem. Phys.*, 181, 97 (1994). [7] *Int. J. Quantum Chem.*, 50, 109 (1994). [8] A. Mukherji and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 38, 44 (1963). [9] Y. Rasiel and D. R. Whiteman, *J. Chem. Phys.*, 42, 2124 (1965); W. B. Brown, *J. Chem. Phys.*, 44, 567 (1966); D. P. Chong and Y. Rasiel, *J. Chem. Phys.*, 44, 1819 (1966); D. P. Chong and W. B. Brown, *J. Chem. Phys.*, 45, 392 (1966). [10] N. Björnå, *J. Phys. B*, 4, 424 (1971); 5, 721 (1972); 5, 732 (1972); N. Björnå, *Mol. Phys.*, 24, 1 (1972). [11] *Int. J. Quantum Chem.*, 52, 575 (1994). [12] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 35, 2253 (1961). [13] N. D. Epiotis, *Nouv. J. Chim.*, 8, 11 (1984). [14] S. S. Shaik, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, and G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 363 (1987) and references cited there. [15] R. G. Parr and J. E. Brown, *J. Chem. Phys.*, 49, 4849 (1968); B. Nelander, *J. Chem. Phys.*, 51, 469 (1969); S. Srebrenik and R. Messer, *J. Chem. Phys.*, 63, 2768 (1975). [16] *J. Phys. Chem.*, 99, 2307 (1995). [17] P. H. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, and S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7760 (1995).