

化学ポテンシャルと振電相互作用

(1 京大院工, 2 京大触媒・電池) ○佐藤 徹^{1,2}, 春田 直毅¹, 田中 一義¹

【序】 フラーレンなどの比較的大きな分子の化学反応性を、フロンティア軌道理論に基づき考察しようとする、分子軌道の大きな非局在化のため、反応領域が不明確になることがしばしばある。C₆₀ などの縮退電子系を有する分子についてはさらに、縮退軌道によりフロンティア電子密度が各領域で等価になり、通常のフロンティア軌道理論は予測性を失ってしまう。我々はこれまでに、フロンティア軌道理論では説明が困難なフラーレン C₆₀[1] および C₇₀[2]、金属内包フラーレン La₂@C₈₀[3] の Diels-Alder 反応やジベンゾフェナジン合成のメカノケミカル反応 [4] について、電子状態だけでなく核の運動を合わせて考えることで、これらの反応性を説明した。ここで用いた反応性指標は、振電相互作用密度とよばれる [5]。

フロンティア軌道理論では、反応初期における電荷移動相互作用による安定化に基づき、領域選択性を議論する。一方、振電相互作用密度理論では、電荷移動相互作用に加えて振電相互作用による安定化を反応初期で考える。

本研究では、化学反応にともなう電子系の化学ポテンシャルの変化と振電相互作用の関係について議論する。

【化学ポテンシャルと振電相互作用密度】 基底状態での電子エネルギー E は、電子数 N と電子-核ポテンシャル u の汎関数である: $E = E[N, u]$ 。この全微分は

$$dE = \mu dN + \int \left[\frac{\delta E}{\delta u} \right] \delta u(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

と書ける [6]。ここで μ は、化学ポテンシャルで $\mu = \mu[N, u] = (\partial E / \partial N)_{u, \dots}$ である。化学ポテンシャルの全微分は電子受容体に対しては

$$d\mu^A = 2\eta^A dN + \int \eta_s^A(\mathbf{r}) ds d^3\mathbf{r}$$

である [5]。ここで η は硬さ、 s は反応座標であり、 $\eta_s(\mathbf{r})$ が反応モードに関する振電相互作用密度であり、 $v_s(\mathbf{r})$ をポテンシャル u を s で微分したもの、 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ を電荷移動に伴う電子密度変化として

$$\eta_s(\mathbf{r}) = v_s(\mathbf{r}) \times \Delta\rho(\mathbf{r})$$

で定義される [5]。一方、電子供与体に対しては

$$d\mu^D = 2\eta^D dN - \int \eta_s^D(\mathbf{r}) ds d^3\mathbf{r}$$

となり、電子受容体の場合とは振電相互作用項である第 2 項の符号が異なる。なお、いずれの場合も、 η は正、 $\eta_s(\mathbf{r})$ の \mathbf{r} についての全空間での積分値 (振電相互作用) は負となる。

【結論】 反応過程において、電子受容体の化学ポテンシャルは、第 1 項の電荷移動により増加するものの、第 2 項の振電相互作用によって、その増加分は軽減されることが分かった。一方、電子供与体の化学ポテンシャルは、電荷移動により低下するものの、振電相互作用によって、その低下分は軽減される。当日は、理想気体の 1 成分単純系との熱力学的アナロジーについても議論する。

[1] Tohru Sato, Naoya Iwahara, Naoki Haruta, Kazuyoshi Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **531** (2012) 257-260.

[2] Naoki Haruta, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, *J. Org. Chem.* **77** (2012) 9702-9706.

[3] 春田直毅、佐藤徹、田中一義、日本化学会第 93 春季年会 (2013) 3G7-12.

[4] Naoki Haruta, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Michel Baron, *Tetrahedron Lett.* in press.

[5] Tohru Sato, Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 758-767.

[6] R. G.Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University Press, 1989).