

溶液内分子の理論化学：量子化学と統計力学の視点から

(京大院工) 佐藤啓文

【序論】今日の計算機の発展は目覚ましく、PFLOPS 超の超高速計算機の整備が国家プロジェクトとして進行する一方で、実験 / 理論を問わずに殆どの研究室で高い演算能力を有する計算機が保有される様になった。理論体系の整備と相まって、こうした計算機資源を活用することで、理論化学 / 計算化学のターゲットは、より大規模でより精確な方向へ拡大し続けている。ともすれば忘れられがちなのは、こうした計算を支える要が理論そのものであり、それを実現する計算機プログラム (ソフトウェア) だという点である。多くの実験研究者にとってもなじみ深いプログラムパッケージ Gaussian シリーズは、決してブラックボックスではない。考え出された数多くの理論は淘汰されて汎用されるに至ったのであり、その基盤となる理論や計算機プログラムを産み出すために注がれた努力はまだまだ意識されていないように感じられる。また一方で、計算機が出力する数値データは複雑化・巨大化し、我々にとって理解とは何かを改めて考える必要もあるのではないかと思う。本講演では最近私共が進めている理論開発の幾つかについて述べる。

【水素結合と分子の電子構造】水分子間の相互作用が水素結合であることは自明である。その本質は静電相互作用であるとされるが、どうすれば実証できるだろうか。また、どこか部位 (原子) が寄与するのだろうか。一般的量子化学計算で得られる結果は、分子全体に非局在化する分子軌道に基づくものであり、必ずしも部位に帰着した発想とは合致しにくい。そこで、量子化学的に決定される系の全エネルギー E を構成原子の組 (I, J) に分割することを考える¹。

$$E = \sum_I E_I + \sum_{I>J} E_{IJ}. \quad (1)$$

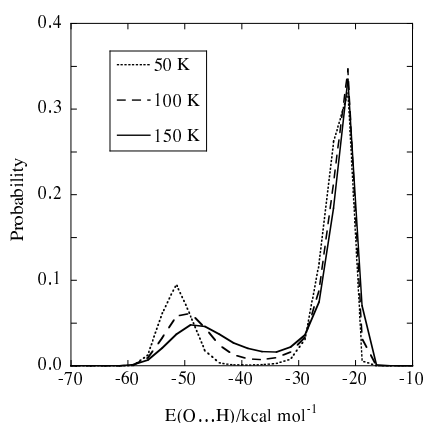


図 1: ab initio Monte Carlo 計算による水二量体の分子間の $O \cdots H$ のエネルギー分布関数

水二量体のクラスターについて、各ステップ毎に ab initio 分子軌道法を用いた Monte Carlo 計算を行った²。図 1 に、得られた $O \cdots H$ 間の相互作用エネルギーの分布を示す。左側のピークが直接接触して相互作用している $O \cdots H$ の組であり、その大きさからほぼ静電的な相互作用で理解できることが判る。温度を上昇させるとピークは次第に消失して右側の大きなピークと一体化してくる。つまり、水分子の相対的な位置が入れ替わるようになり、水素結合を預かる水素原子も交替することに対応している。注意して欲しいのは、この図の横軸が -60 から -20 kcal/mol と典型的な水素結合の値 (-5 kcal/mol) に比較して大きいことである。ここでは示さないが $O \cdots O$ 間の強い反撥力がこれと相殺し、微妙なバランスの上で水素結合が成り立っていることが伺える。

【新しい共鳴構造理論による化学結合の解釈】

溶媒和によって分子が置かれる環境が変化するとき、化学結合はどう変化するのだろうか。今日の量子化学計算は大部分が分子軌道法概念に基づいており、分子全体に非局在化した軌道から特定の結合に関する情報を引き出すためには工夫が必要である。共鳴構造という概念は極めて判り易いが、現代的な計算化学の結果との関連は必ずしも自明ではなかった。我々は注目する結合に局在化した分子軌道 ϕ_i^{local} に対して、第二量子化に基づく演算子列に対する期待値を求め、両者を容易に橋渡しできることを見いだした。例えば、原子 A と B の間の結合にイオン結合 (A^+B^-) が占める重みは

$$\sum_{\mu \in B} \sum_{\nu \in B} \langle \phi_i^{\text{local}} | \chi_{\nu}^{\sigma_1+} \chi_{\mu}^{\sigma_2+} \varphi_{\nu}^{\sigma_2-} \varphi_{\mu}^{\sigma_1-} | \phi_i^{\text{local}} \rangle, \quad (2)$$

で与えられる。表 1 には、一連のハロゲン化水素の結合についての解析結果を示してある。上段ほどイオン結合性が強く、それらが水溶液中では 5% 程度増大されるのが見て取れる。この方法は更に一般化されて化学反応における結合の解析にも利用できる³。

【溶液の理論】上述のように溶液中では周囲の溶媒分子の影響が溶質分子の電子状態を大きく変える。このため、電子状態と液体構造を同時に扱える hybrid 法は極めて有用である。最近、我々は溶質分子の電子分布の広がりを直接反映し、電荷決定用のグリッドが不要である新しい方法 (RISM-SCF-SEDD 法) を開発し⁴、様々な系への応用を進めている。一方、液体そのものも極めて複雑な対象である。混合液体など、今後の理論研究の進展が必須である日常的な系の問題も多い。例えば、pH=6 の水溶液は、原理的には一つの H^+ に対して 10^6 の水を用意しなければならない⁵。蛋白質に代表される生体内分子を取り囲む溶媒和構造の決定も極めて重要な分子科学の課題である。液体の積分方程式理論に立脚した、これらの問題に対する取り組みについても紹介したい。

【謝辞】この発表の多くは、池田昌司君、横川大輔君、天野達夫君、城戸健太郎君、飯田健二君らと、榊茂好先生 (いずれも京都大学) との共同研究によるものである。厚く御礼申し上げたい。全ての研究は文部科学省科学研究費補助金による支援を受けて行ったものである。

【文献】

- [1] H. Sato and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12714 (2006).
- [2] T. Amano, H. Sato and S. Sakaki, submitted for publication.
- [3] A. Ikeda, Y. Nakao, H. Sato and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 9028 (2006); A. Ikeda, D. Yokogawa, H. Sato and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, **424**, 449 (2006); A. Ikeda, D. Yokogawa, H. Sato and S. Sakaki, *Int. J. Quan. Chem.*, in press ; 池田他 (本討論会 2B15) .
- [4] D. Yokogawa, H. Sato and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, **432**, 595 (2006); D. Yokogawa, H. Sato and S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244504 (2007); 横川他 (本討論会 2C03) .
- [5] 城戸他 (本討論会 3E14) .

表 1: HX における共鳴構造の重み (%)

	孤立分子		水溶液中	
	H^+X^-	H-X	H^+X^-	H-X
HF	49.7	41.6	54.5	39.0
HCl	34.2	48.6	39.9	46.5
HBr	33.7	48.7	38.4	47.1
HI	28.1	49.8	30.8	49.4