

## 溶液内における溶質分子の回転エントロピーの評価

(京大院・工<sup>1</sup>, 京大・iCeMs<sup>2</sup>) ○石川 敦之<sup>1</sup>, 中尾 嘉秀<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>1</sup>, 榊 茂好<sup>2</sup>

## 【緒言】

現在、理論・計算化学の手法を用いた化学反応の理解および予測は、理論・実験双方の研究者によって広く行われており、化学反応の本質的な理解にとって理論化学的な手法は不可欠であるといっても過言ではない。種々の化学反応において、温度依存性や溶媒効果などが重要な役割を果たす場合が多々見られる。しかしながら、このような反応系を理論計算により検討する場合、ポテンシャルエネルギーによる議論だけでは不十分であり、溶質分子の周囲の環境や分子集団に関する情報を反映した、自由エネルギーに基づいた議論が必要である。

量子化学計算において自由エネルギーを算出する場合、電子に関する Schrödinger 方程式を解いて得られるポテンシャルエネルギーに加え、分子の並進・振動・回転に伴う分子運動の Schrödinger 方程式を解く必要がある。気相中の孤立分子においては、溶質-溶媒相互作用が存在しないため、これらの方程式を解くことは容易である。しかし、このような相互作用を考慮した溶液中の方程式を厳密に解くことは困難であり、現在の量子化学計算においては溶液中においても溶質-溶媒相互作用を無視し、気相中における分子運動の Schrödinger 方程式をそのまま用いる場合が多く見られる。しかし、気相中と溶液中のエントロピーに大きな違いが存在することは明らかであり、溶液中の自由エネルギーに対して気相中のものを利用することは著しく定量性を失うことは明白である。

過去に、溶液分子の並進運動においては Whitesides らにより議論されている[1]。Whitesides らは、溶液内において溶質分子が並進運動できる体積(free volume)を考察することにより、実験値に近い並進エントロピーを得ることができた。並進だけではなく回転運動においても溶媒の影響は大きいものと予想されるが、体積のみを考慮した彼らの方法を回転運動にそのまま適用することはできず、方法論の拡張が必要である。

## 【手法】

本研究では、量子化学計算により溶液中の分子の自由エネルギーを定量的に算出することを目的とし、溶質-溶媒ポテンシャルを含む回転の Schrödinger 方程式を提案し、それを解くことにより溶液分子の回転エントロピーを計算する手法を新しく開発した。溶質-溶媒ポテンシャルの評価においては、Friedman らによって考案された Image Charge 法を用いた[2]。Image Charge 法においては、溶質分子の原子上に置かれた電荷と、対応する仮想的な電荷との Coulomb 相互作用により溶質-溶媒相互作用を記述する。また、このようにして求めたポテンシャルを1項の cosine 関数にフィットすることにより、回転 Schrödinger 方程式(1)は Mathieu 方程式(2)に帰着される。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + V(\theta) \quad (1)$$

$$\frac{d^2 M_i}{dx^2} + \left[ E_i + \frac{4\mu V_0}{n^2 \hbar^2} \cos\left(\frac{n^2 \theta}{2}\right) \right] M_i = 0 \quad (2)$$

この方程式は、連分数の手法を用いて短時間で数値的に解くことができる。式(2)において、 $E_i, M_i$ が回転のエネルギー固有値、波動関数にそれぞれ対応しており、式(2)を解くことにより回転のエネルギー準位を算出することができる。また、これらのエネルギー固有値から、回転の分配関数、エントロピーをそれぞれ次のように算出することができる。

$$q_{rot}(T) = \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3)$$

$$S_{rot} = RT^2 \left[ \frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right] \quad (4)$$

### 【結果】

本研究により提案された手法を用いて水中の HBr 分子の自由エネルギーを評価した結果を Table I に示す。実験による溶解エントロピー 27.7 cal/mol/K に対し、Whiteside による並進エントロピー補正に加え、本研究による回転のエントロピー補正を考慮した計算値は 20.05 cal/mol/K となり、並進のみを考慮した値(12.02 cal/mol/K)を大きく改善する結果となった。さらに、本手法は一般的な多原子分子に対しても適用可能であり、その結果については当日報告する。

Table I. Calculated entropy (in cal/mol/K) of HBr molecule in water.

	Gas phase	In solution	$\Delta = (\text{gas} - \text{solution})$
$S_{\text{trans}}$	36.56	24.54	12.02
$S_{\text{rot}}$	13.29	5.26	8.03
$S_{\text{total}}$	49.85	29.80	20.05
Experimental			27.7

文献

- [1] Mammen, M.; Shakhnovich, E. I.; Deutch, J. M.; Whitesides, G. M., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 3821  
 [2] Friedman, H. L.; *Mol. Phys.*, **1975**, *29*, 1533