

(京都大学化学研究所) 松林 伸幸・中原 勝

**1. はじめに** 溶液内過程を記述する最も重要な量は、その過程に対応する自由エネルギー(変化)である。特に、ある過程の始状態と終状態にある化学種の化学ポテンシャルが分かれば、その過程の自由エネルギー変化は分かるので、溶液内にある溶質の溶媒和自由エネルギー(化学ポテンシャル)を評価する方法の確立が、溶液の統計力学の最も重要な課題である。自由エネルギーの計算は、簡単な溶質については自由エネルギー摂動法などで可能であるが、より複雑なものを目指すとき、近似手法を定式化する必要がある。さらに、溶媒和自由エネルギーは、分子レベルの溶媒和の情報を反映する量であるため、溶媒和を統計力学的に記述する分布関数の汎関数として表すことが重要である。分布関数を定義するためには、対象とする分子の座標を設定することが最初のステップである。ある剛体分子の配置を完全に指定するためには、その分子の並進及び回転の自由度を表す一般に6次元の座標を設定すればよい。しかし、6次元の座標空間上での分子配置の表現は、概念的にも実際運用上でも困難を伴う。この困難を解消する方法としてよく用いられるのが、相互作用点表示である。分子を相互作用点の集合として表し、相互作用点のペアの相対配置はその間の距離という1次元の変数で記述される。RISMは相互作用点表示に基づく溶液理論であり、高密度の分子性液体について有効であるが、現実的な2体分布のレベルにとどまる限り、低中密度領域で良い結果を与える溶媒和自由エネルギーの汎関数の定式化は困難である。ところが、超臨界水やアルコール溶液を用いるときは、実験上の困難もあって、低中(溶媒)密度領域を取り扱うことが多いので、低中密度領域にある分子性溶液についての近似理論を構築することが必要となる。本研究の目的は、超臨界状態を含む広い温度・密度範囲で、様々な種類の溶質に対して適用可能な、溶媒和自由エネルギーの汎関数を構築することである。この目的のために、溶質-溶媒相互作用エネルギーの分布関数によって溶媒和自由エネルギーを記述する、エネルギー表示の方法を開発した。本発表では、方法の概略を述べ、常温常圧および超臨界状態の水に溶けた代表的な無極性・極性・イオン性の溶質についてのモデル計算の結果を報告する。また、柔軟な構造を持つ分子系への拡張も容易であり、その結果についても報告したい。

**2. 方法論** 無限希釈条件における溶液系を取り扱う。 $\mathbf{x}$ を、対象とする溶質分子と溶媒分子の相互作用を決定するに足る座標の組とし、 $v(\mathbf{x})$ を問題とする溶質-溶媒相互作用ポテンシャルエネルギーとする。一般には、 $\mathbf{x}$ は溶質に対する溶媒の相対配置であり、分子振動などの内部自由度があるときはそれを $\mathbf{x}$ に含めてもよい。エネルギー表示では、溶媒の溶質に対する相対座標 $\varepsilon$ を単純に $v(\mathbf{x})$ の値とする。そのとき、対象とする溶質分子の周りの溶媒分子の瞬間的な分布 $\hat{\rho}(\varepsilon)$ を

$$\hat{\rho}(\varepsilon) = \sum \delta(v(\mathbf{x}_i) - \varepsilon) \quad (i \text{ 上の和は全溶媒分子についての和})$$

で導入し、 $\langle \dots \rangle$  および  $\langle \dots \rangle_0$  を、それぞれ、溶液系と純溶媒系での平均としたとき(「純溶媒系」では溶質分子はテスト粒子として仮想的に挿入されている)

$$\rho(\varepsilon) = \langle \hat{\rho}(\varepsilon) \rangle \quad \rho_0(\varepsilon) = \langle \hat{\rho}(\varepsilon) \rangle_0 \quad \chi_0(\varepsilon, \eta) = \langle \hat{\rho}(\varepsilon) \hat{\rho}(\eta) \rangle_0 - \langle \hat{\rho}(\varepsilon) \rangle_0 \langle \hat{\rho}(\eta) \rangle_0$$

で定義される3つの分布関数によって、溶媒和自由エネルギー  $\Delta\mu$  を表す。エネルギー表示でも、密度汎関数理論(溶質 - 溶媒相互作用と分布関数の一対一対応)に基づく定式化を  $\Delta\mu$  に対して行うことができ、 $\rho(\varepsilon)$ ,  $\rho_0(\varepsilon)$ ,  $\chi_0(\varepsilon, \eta)$  による  $\Delta\mu$  の表式は、2体レベルの近似的記述に相当する。計算機シミュレーションから求めた  $\rho(\varepsilon)$ ,  $\rho_0(\varepsilon)$ ,  $\chi_0(\varepsilon, \eta)$  を用いることとし、PY 及び HNC 近似を組み合わせ  $\Delta\mu$  の汎関数を近似的に構成した。これらの近似は、それぞれ、斥力的および引力的な相互作用領域で良い結果を出すことが、単純液体の動径分布関数の理論で経験的に知られている。エネルギー表示での近似は、動径分布関数理論での近似表式を、 $\hat{\rho}(\varepsilon)$  から生成した分布関数に対して形式的に書き直したものである。本研究で構成した  $\Delta\mu$  の汎関数は、溶質 - 溶媒相互作用および密度の2次まで厳密であり、低中密度領域で良い結果を与えることが期待できる。

**3. モデル計算** 下の表に、典型的な無極性・極性・イオン性の溶質の  $\Delta\mu$  について、常温常圧および超臨界状態の SPC/E モデル水中での近似値を、厳密に自由エネルギー計算した値と比較する。用いた  $\Delta\mu$  の汎関数は単一であり、低中密度領域から高密度領域まで、および、全タイプの溶質で、良い結果を与えていることが分かる。ただし、近似計算は、厳密な計算の数十分の一以下の計算量である。分子構造に flexibility のある系への拡張も容易である。調和振動子系および二面角系の溶質に対して、厳密な自由エネルギー計算が現実的に可能であり、近似的方法論のテストができる。その結果、上と同じ汎関数が、常温常圧から超臨界領域の水で良い結果を与えることが分かった。今後、いくつかの分子内自由度を持つ溶質系とその会合の解析を行う。

Solvation free energy  $\Delta\mu$  in the unit of kcal/mol.<sup>a)</sup>

solute	thermodynamic state			
	1.0 g/cm <sup>3</sup> , 25	1.0 g/cm <sup>3</sup> , 400	0.6 g/cm <sup>3</sup> , 400	0.2 g/cm <sup>3</sup> , 400
methane	3.0±0.2 / 2.8	9.4±0.1 / 10.7	3.1 / 2.8	0.6 / 0.6
ethane	2.6±0.3 / 1.9	11.3±0.1 / 13.2	3.2±0.1 / 2.8	0.6 / 0.5
water	-8.2±0.7 / -6.9±0.7	-1.5±0.4 / -0.7±0.3	-3.3±0.2 / -3.1±0.1	-2.4±0.2 / -2.3±0.2
methanol	-4.4±0.5 / -3.9±1.3	4.5±0.4 / 6.0±0.3	-0.6±0.3 / -0.8±0.1	-1.2±0.1 / -1.3±0.1
ethanol	-4.4±0.4 / -3.0±1.2	8.0±0.3 / 10.9±0.3	0.4±0.1 / 0.0±0.2	-0.9±0.1 / -1.0±0.1
Na <sup>+</sup>	-96.0±1.9 / -100.5±0.7	-85.9±0.9 / -90.2±0.1	-80.2±0.7 / -83.1±0.3	-67.5±0.9 / -74.5±0.6
Cl <sup>-</sup>	-69.3±1.6 / -64.2±1.4	-54.0±0.9 / -51.5±0.3	-53.9±0.6 / -54.4±0.2	-45.5±0.9 / -46.7±0.4
NaCl	-82.9±1.8 / -78.6±1.3	-61.4±0.9 / -59.7±0.4	-58.7±0.9 / -59.1±0.4	-47.5±1.2 / -50.5±0.4

<sup>a)</sup> Each  $\Delta\mu$  is expressed in the form of (approximate value) / (exact value). The error is given at 95% confidence level, and is smaller than 0.1 kcal/mol when not shown.