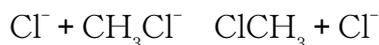


(京大院工) 佐藤啓文・榊茂好

【緒言】溶液内で起こる化学反応を調べるために、近年種々の電子状態理論が提案されている。各々の理論の有効性に対する議論は多くなされているが、それらを相互に比較・検討することは必ずしも十分になされているわけではない。本発表では、代表的な連続誘電体モデルであるPCM法とRISM-SCF法を取り上げて、それぞれの方法により求めた溶媒和された分子の電子波動関数の性質やエネルギー等について比較を行う。また、最近提案したエネルギー分配法を用いて溶媒和による分極の詳細について調べた結果について報告する。

【計算方法】具体的な比較は、溶媒和理論のベンチマーク系として最も広く用いられている S_N2 反応



について行った。気相中(孤立分子系)において、二つのCl-C間の距離の差

$$R = r(Cl-C) - r(C-Cl)$$

を固定し、他のすべての自由度について構造最適化してポテンシャルエネルギーを計算した。ついでこれらの構造を用いて、PCMおよびRISM-SCF計算を行い、水中における平均力ポテンシャルを計算した。PCM法における静電相互作用の評価にはGAMESSに実装されている標準値を用い、反発・分散力はFloris-Tomasiの表式でLennard-Jones型相互作用を採用した。RISM-SCF法の計算においても、これらと同じLennard-Jonesポテンシャルのパラメータを用いた。基底関数として6-311G*を選び、すべての計算はHartree-Fock法を用いた。

【結果と考察】図1に気相におけるポテンシャルエネルギーおよび二つの方法で求めた水中における平均力ポテンシャルを示す。既によく知られているように、気相で存在するイオン-双極子会合体($|R|=1\sim 2\text{\AA}$)は水中ではほぼ消滅し、反応障壁は高くなる。PCM法およびRISM-SCF法で求めた障壁の高さは極めてよい一致を示した。また、これらの値はこれまでに報告されている分子シミュレーションや液体の積分方程式理論の結果とも極めてよく一致した。一方でイオン-双極子会合体に相当する位置で、両者のエネルギープロファイルが異なり、PCMに比較してRISM-SCF法では僅かな安定化が見られる。

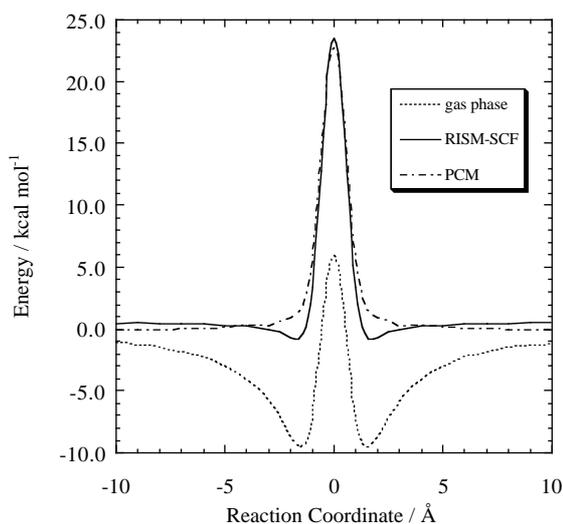


図1：気相中および水中における S_N2 反応のエネルギープロファイル

PCM法、RISM-SCF法いずれの場合も溶液系の全エネルギー (E_{total}) は溶質分子の電子状態に相当するエネルギー (E_{sol}) と溶媒和自由エネルギー ($\Delta\mu$) からなる。

$$E_{total} = E_{sol} + \Delta\mu.$$

孤立状態における電子状態エネルギー ($E_{isolated}$) を導入すると、溶媒和に伴う溶質分子の電子状態の変化に起因するエネルギー (E_{reorg}) は、

$$E_{reorg} = E_{isolated} - E_{sol}.$$

となる。図2に二つの方法による、 R にそった E_{reorg} および $\Delta\mu$ を示す。 $\Delta\mu$ は絶対値に大きな違いがあるものの、全体では非常に似たプロファイルを示している。すなわち反応原系および生成系に相当する R が大きな領域では Cl^- の溶媒和に伴う強い安定化が見られ、気相中での遷移状態に相当する $R \sim 0 \text{ \AA}$ の領域で安定化は最小となる。絶対値の違いは系統的であり、反応原系からの差で相対値を比較するとほぼ等価となり、 $R \sim 0 \text{ \AA}$ 附近でのRISM-SCF法の立ち上がりが比較的急激であることを除けば、両者に本質的な違いは無いと考えてもよい。一方、 E_{reorg} は R の全域に渡って寄与は小さいが、明確が見られる。特に気相の会合体に相当する領域で、RISM-SCF法に比較してPCM法では電子状態および溶媒和の変化が弱く緩やかであり、両者の平均力ポテンシャルのプロファイルの差異の主な原因となっている。

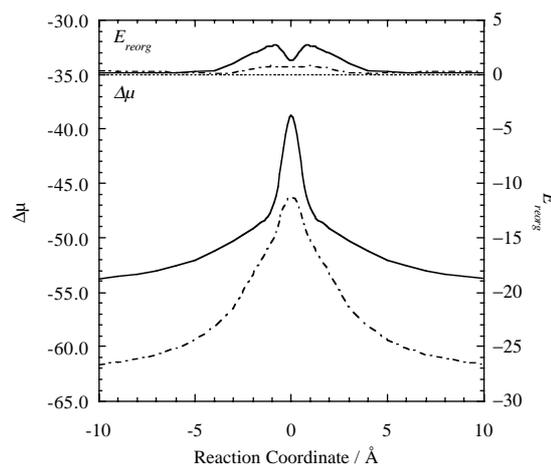


図2：溶媒和自由エネルギーおよび電子状態変化
(実線：RISM-SCF法・点線PCM：法)

図3には、反応に伴う Cl 周辺の水の動径分布関数の変化を示した。実線はRISM-SCF法によって求めたもの、破線はPCM法で用いているcavityの半径に相当する距離から分布関数を階段関数として示したものである。 Cl に対する水素結合は、解離状態ではなく会合体 ($R \sim 1.5 \text{ \AA}$) で最も強くなっていることが分かり、これは先の議論とも一致する結果となっている。

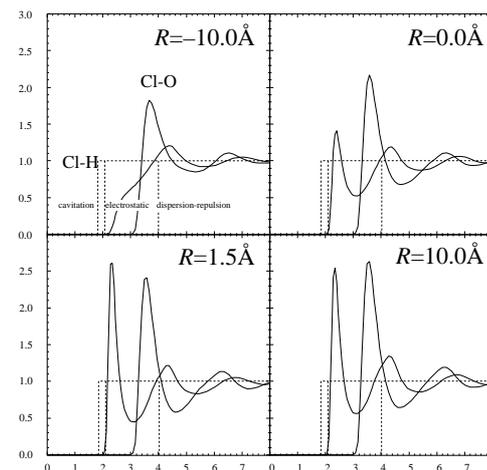


図3：Cl周辺の動径分布関数
 $R < 0$ では ClCH_3 に、 $R > 0$ では Cl に相当している。

当日はエネルギーの分割した結果についても議論する。