

【緒言】 溶液中の反応を理論的に考察する際、溶媒の影響を考慮することは不可欠である。近年、溶媒和の検討は広く行われるようになり、より現実系に近い反応についての議論が可能になってきた。しかし、溶媒和の 3 次元的な構造についての考察はこれまであまり行われていない。溶媒和の 3 次元的な描像は、反応の活性中心近くでの溶媒の振る舞い、反応の driving force となる溶媒分子についての正しい理解に不可欠であり、今後、化学反応の考察において重要になるとと思われる。

通常、溶質分子周辺の 3 次元的な溶媒分布を表す Spatial Distribution Function(SDF)は溶媒和の構造について重要な知見を与えると期待されるが、これを直接求めるには相当な計算時間を要する。溶媒の分布の情報として、もっとも広く用いられているものは、Radial Distribution Function (RDF) である。この量は比較的簡単に求めることができるが、情報は 1 次元に射影されたものになっているため、直感的に 3 次元描像を得ることは困難である。

本研究では、RDF から SDF を構築する新しい方法を提案し、例として水分子の 3 次元的溶媒和構造の検討に適用した。

【方法】 溶質分子を構成する個々のサイト(η)の周りで、溶媒サイト s についての SDF($n_s^\eta(\mathbf{r})$)を real solid harmonics S を用いて展開する。

$$n_s^\eta(\mathbf{r}) = \left[\sum_i^N f_i^{\eta,s}(|\mathbf{r} - \mathbf{Q}_\eta|) \sum_{l,m} C_{l,m}^{\eta,s,i} S_{l,m} \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{Q}_\eta}{|\mathbf{r} - \mathbf{Q}_\eta|} \right) \right] + f_f^{\eta,s}(|\mathbf{r} - \mathbf{Q}_\eta|) \quad (1)$$

ここで、 $f_i^{\eta,s}$ 、 $f_f^{\eta,s}$ は基底関数、 $\{C\}$ は SDF の構造を決定する係数である。この時、SDF は溶質分子を構成するサイトと同数定義される。これらの間の相違が最小となるように Error function を次式で定義し、その係数を決定した。

$$\Gamma_s = \frac{1}{2} \sum_k^{N_p} \sum_{\eta \neq \gamma}^{N_a} (n_s^\eta(\mathbf{r}_k) - n_s^\gamma(\mathbf{r}_k))^2 \quad (2)$$

式 2 を変分することで線形方程式が得られる。そして、次式を用いて溶質サイトについて平均をとることで、溶媒サイト s についての SDF($n_s(\mathbf{r})$)を決定した。

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^{N_a} n_s^\alpha(\mathbf{r}) / N_a \quad (3)$$

式 1 をサイト周りで平均化すると、次式が得られる。

$$g_{\eta,s}(R) = \sum_i^N f_i^{\eta,s}(R) C_{0,0}^{\eta,s,i} + f_f^{\eta,s}(R) \quad (4)$$

ここで、左辺はサイト η 周りの溶媒サイト s の RDF である。基底関数は、上式で得られる RDF と参照する RDF の差が最小になるように決定した。本研究では溶質近傍

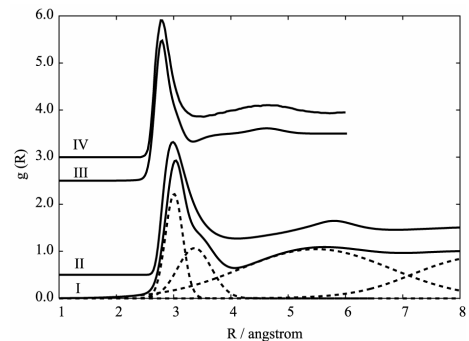


Fig. 1: Reference RDFs (II and IV¹) and fitted RDF of O-O (I and III).

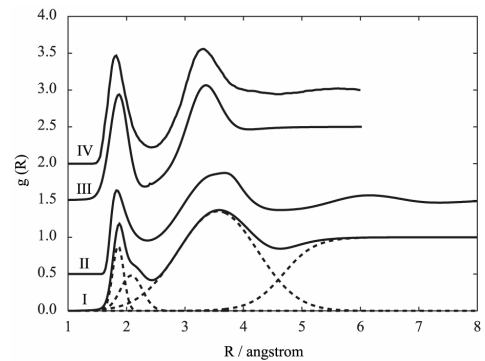


Fig. 2: Reference RDFs (II and IV¹) and fitted RDF of O-H (I and III).

の基底関数 f_i^{ns} として Gauss 型関数を、バルクな水の性質を表すために f_j^{ns} として、 $R \sim 0$ では 0 の値を持ち、 $R \rightarrow \infty$ で 1 に収束するような関数を用いた。

【結果と考察】 XRISM で得られた RDF と Jorgensen¹ らの MD 計算による RDF を Fig. 1, 2 の II, IV にそれぞれ示した。これを fitting したものを Fig. 1, 2 の I, III に示した。Gauss 型の基底関数を 2 つ用いて RDF を fitting した際は second peak をうまく再現できなかつたが、3 つ用いると peak の位置、高さをよく再現できることがわかった。

得られた SDF を元に、電荷密度を次式で計算した。

$$\rho_q(\mathbf{r}) = \rho^v q_O n_O(\mathbf{r}) + 2\rho^v q_H n_H(\mathbf{r}) \quad (5)$$

この電荷密度を、分子面(Fig. 3)と、これに垂直で酸素原子を通る面(Fig. 4)について示した。溶媒分子の分布は対称性 (C_{2v}) を保持していることから、Fig. 3, 4 には XRISM、MD 計算の結果のうち半分のみを示した。どちらの結果も、密度、ピークの位置に多少の相違はあるものの、ほぼ同じ溶媒和構造を与えていることがわかる。Fig. 3 では、負の電荷密度が高い領域があり、本方法で適切に水素結合を再現できていることが確認できる。Fig. 4 において、電荷密度のピークの位置を表す θ (Fig. 4 の右上に定義) はそれぞれ 124 度 (MD)、102 度 (XRISM) であり、溶媒の水分子が 3 次元的なネットワークを構築していることが確認できる。MD 計算で得られる θ の値は、溶媒の水が完全な tetrahedral な構造を取っている場合の値(125.3度)に非常に近いことから、得られた SDF は水特有の 3 次元ネットワークを良く再現できていると考えられる。

Fig. 5 に MD 計算の RDF を用いて構築した溶媒分子の酸素サイトの SDF を 3 次元で示した。XRISM 法の RDF で計算しても、ほぼ Fig. 5 と同様の結果が得られた。中心の酸素原子の上に広く広がった分布は、溶媒の水分子が比較的揺らいでいることを示している。この結果は Svishchev² や Soper³ らが得たものと非常に良く一致している。

以上のように、本方法を用いることにより 3 次元溶媒構造を RDF から適切に再構築できることが示された。

【参考文献】

- 1 W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1986).
- 2 I. M. Svishchev, P. G. Kusalik, *J. Chem. Phys.* **99**, 3049 (1993).
- 3 A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **101**, 6888 (1994).

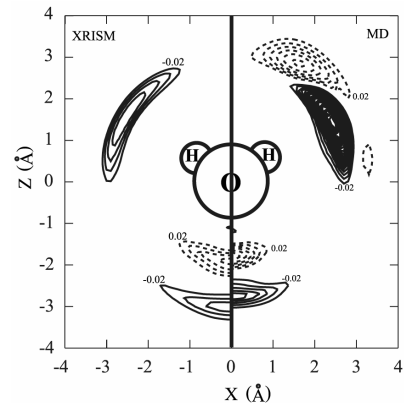


Fig. 3: Charge density in the plane including the atoms. Solid line and dashed line represent negative charge distribution and positive charge distribution, respectively.

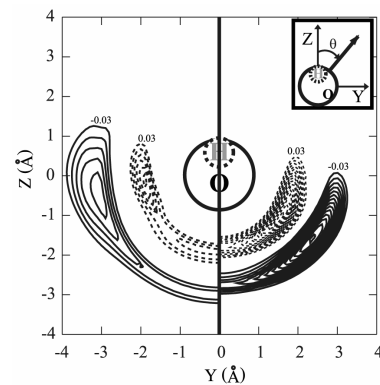


Fig. 4: Charge density in the bisector plane of HOH angle. See the caption in Fig. 3.

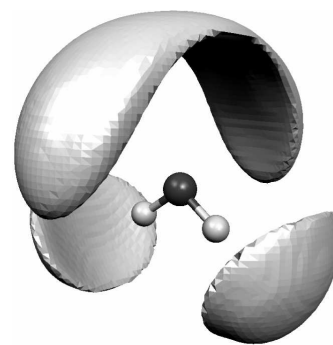


Fig. 5: The 3D SDF map of oxygen. The isodensity surface for $n_o(\mathbf{r}) = 1.8$ is shown.