

溶液内分子の本質的な理解を目指して：  
分子内と分子間相互作用を等価に扱うエネルギー分配法の開発  
(京大院工) 佐藤啓文、横川大輔、池田昌司、榊茂好

【序】現代の量子化学やシミュレーションによる研究では、豊富な計算機資源を活用して、膨大なデータを得る事が出来る。一方で、これらはそのままでは数値の羅列に過ぎない。より直感的・効率的に化学現象の本質を理解するために、化学的特性を直接抽出できる解析理論の開発は重要であると考えられる。本発表では、溶媒和現象を理解するための新しい手法を提案する。

【方法】分子間の相互作用は、量子化学の体系下では波動関数間の相互作用として理解される。しかし、これを原子間の相互作用として捉える方が我々の直感には近い。事実、分子シミュレーション等で用いられる多くの力場はこうした観点に立っている。そこで双方の観点をつなぐ試みとして、量子化学計算の結果から分子間および分子内の相互作用を原子毎に分割するような、全系のエネルギーの分配を考える。<sup>1</sup>

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

ここで、 $E_I$  は一中心の寄与、すなわち系を構成する各原子に帰着されるエネルギーであり、 $E_{IJ}$  は二中心の寄与で系を構成している各原子対に帰着する。HF 法に基づく系の全エネルギーは、

$$E = E^{kin} + E^{eN} + E^{ee} + E^{NN}, \quad (2)$$

と表される。ここで、 $E^{kin}$  は運動エネルギー、 $E^{eN}$  は核引力、 $E^{ee}$  は電子間反撥、 $E^{NN}$  は核間反撥である。このうち  $E^{kin}$  と  $E^{NN}$  は二中心までの寄与しか含まないが、残りの二つは最大四中心からの寄与を含む。そこで、これらに対して Mulliken 近似を用いることで、 $E_I$  および  $E_{IJ}$  について、以下の表式を得た（記号は全て慣用表現のため詳細な説明は省略する）。

$$\begin{aligned} E_I &= \sum_{a,b \in I} D_{ab} \langle b | -\frac{1}{2} \nabla^2 | a \rangle + \sum_{a \in I} \sum_b D_{ab} \langle b | \frac{-Z_I}{r_I} | a \rangle \\ &\quad + \sum_{a,c \in I} \sum_{bd} (ab|cd) \left\{ D_{ab} D_{cd} - \frac{1}{2} \frac{D_{ac} D_{bd} + D_{ad} D_{bc}}{2} \right\} \\ \frac{1}{2} E_{IJ} &= \sum_{a \in I} \sum_{b \in J} D_{ab} \langle b | -\frac{1}{2} \nabla^2 | a \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \frac{1}{2} \sum_{a \in I} \sum_b D_{ab} \langle b | \frac{-Z_J}{r_J} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \in J} \sum_b D_{ab} \langle b | \frac{-Z_I}{r_I} | a \rangle \\ &\quad + \sum_{a \in I} \sum_{c \in J} \sum_{bd} (ab|cd) \left\{ D_{ab} D_{cd} - \frac{1}{2} \frac{D_{ac} D_{bd} + D_{ad} D_{bc}}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

この表現は、以前に Ichikawa と Mayer によってそれぞれ導出された表式の平均に相当している。

とりわけ注意すべきことは、こうして得られた二中心の寄与 ( $E_{IJ}$ ) は、解離エネルギーに関連するものの、それ自身ではないという点である。すなわち、 $E_{IJ}$  は分子やその集合体を形成している時の原子間の相互作用を表しており、解離エネルギーはこうした相互作用を断ち切るだけでなく、系を構成する全原子の電子状態の緩和をも含めて定義されている。また  $E_I$  は各原子に局在化したエネルギーを表す。もし原子上の電子数が保存しているならば、変分的な立場から常にそのエネルギーは孤立状態のそれよりも高くなるが、電子数が保存しない場合はこの限りではない。

【結果と考察】(1) 方法の有用性を確かめるために、エタン、エチレン、アセチレンについて行った計算結果を表に示す。C-C 結合の強さは、単結合、二重結合、三重結合と予想される通りの順番で強くなっていることが分かる。一方で、全ての分子で共通の結合性 C-H 間は 100 kcal/mol 前後のほぼ一定値となっている。その他結合がないと考えられる C···H および H···H 間の寄与は極めて小さい。一中心の寄与 (C および H) は孤立原子状態からの差であり、C-C 間結合が強くなるにつれて、原子上の電子状態変化が大きくなることが示唆されている。

表 1: Energy components of ethane, ethylene, and acetylene

Components	Ethane	Ethylene	Acetylene
C—C	-109.9	-156.5	-293.3
C—H (bonding)	-108.1	-111.3	-93.4
H···H (geminal)	14.1	16.5	-
H···H (vicinal)	3.4	4.7	2.9
C···H (vicinal)	-1.8	-1.1	-
C <sup>a</sup>	11.1	13.3	-9.4
H <sup>a</sup>	-4.1	15.0	67.6
	6.5	11.0	19.3

<sup>a</sup> 原子エネルギー -37.6771 au (C) と -0.4982 au (H) からの差

(2) NH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>O の水素結合錯体についての結果を表 2 に示す。一中心の寄与 (表の対角要素) は孤立原子状態からの差であり、概ね不安定化していることが分かる。これは結合への寄与で電子数が減少していることに対応している。水素結合に直接関与している H<sub>3</sub> と N<sub>4</sub> の間には強い安定化が見られるが、同時に O<sub>2</sub>-N<sub>4</sub> 間の強い反撥がこれを相殺している。結果として全系での相互作用安定化エネルギーは 6kcal/mol 程度となっている。

RISM-SCF 法で計算した水中の同錯体の気相中からの差異を図 1 に示す。主な化学結合は水溶液中では 10-25kcal/mol 程度強くなっている事が分かる。一方で、O<sub>2</sub>-N<sub>4</sub> 間の反撥は更に増大している。電荷分布や共有結合次数の変化からは、水分子およびアンモニアそれぞれにおける結合の特性がイオン結合性が強くなっていることが示唆された。また、こうした原子間の相互作用の値は、代表的な古典力学シミュレーションポテンシャルである OPLS モデルから得られた値ときわめてよく一致しており、本方法によるエネルギー分配が適切であることを示している。

表 2: Energy components of NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O in gas phase <sup>a</sup>

	H <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>
H <sub>1</sub>	-5.0						
O <sub>2</sub>	-1.5	0.8					
H <sub>3</sub>	2.8	-11.5	12.5				
N <sub>4</sub>	-26.7	78.1	-65.3	1.6			
H <sub>5</sub>	7.1	-19.2	14.2	-5.6	4.6		
H <sub>6</sub>	7.5	-18.9	14.0	-3.6	0.7	3.4	
H <sub>7</sub>	7.5	-18.9	14.0	-3.6	0.7	0.6	3.4

<sup>a</sup> O<sub>2</sub>-N<sub>4</sub> 間が 3.0Å の値を kcal/mol で示す。

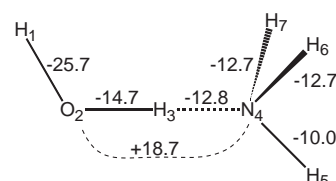


図 1: 溶媒和による二中心項の変化量。値の大きなもののみを kcal/mol で示してある。

このように、新たに開発したエネルギー分配法は、量子化学計算の結果から化学結合の特性を理解する上で有用である。また、こうした観点は現在試行錯誤的に決定される力場パラメータを系統的に導く事にも繋がると期待される。なお当日は、化学結合の性質を議論するため開発した分子軌道計算の結果を共鳴理論に基づいて解釈する方法<sup>2</sup>についても言及する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 12714.
- [2] Ikeda, A.; Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424, 449.