

凝縮系の理論化学

(京都大学) 佐藤啓文

Theoretical Chemistry for Condensed Phase

(Kyoto University) Hirofumi Sato

【序】 化学反応は、多次元空間におけるポテンシャルエネルギー曲面の幾何的な特徴、すなわち停留点とこれらを結ぶ経路に基づいて理解される。その重要性は改めて強調するまでもないだろう。しかしこれは唯一無二の観点ではない。自由度数の増加に伴って、同一のポテンシャルエネルギーを持つ状態数も爆発的に増加し、分子の幾何構造・特徴をエネルギー面と 1:1 に対応させることの意義は薄れる。膨大な数の自由度から反応やそのダイナミクスを象徴する少数の自由度を抽出し、そこへの射影を通じて過程を整理する試みは過去半世紀余りに渡って取り組まれて来たし、温度を考慮した実際の系を対象とするために、統計集団平均などの確率論的な観点から自由エネルギーや平均場ポテンシャルの導入も自然な選択である。加えて、電子移動反応における Marcus の取り扱いで見られるような抽象化を進めた座標系が現象の本質を記述する上で有用な場合もある。本講演では、こうした考え方を背景としながら我々が進めて来た取組から、現実的な複雑系への展開と、解析的アプローチについての最近の例を紹介する。

【イオン液体中の光誘起プロトン移動反応】 ジエチルヒドロキシフラボン (DEAHF) は基底状態においては Normal 体で存在するが、電子励起状態で Normal 体から Tautomer 体へプロトン移動する。木村らは、定常蛍光測定の結果から、イオン液体中では励起波長によりプロトン移動の効率が大きく変化することを見いだしている。そこで RISM-SCF-SEDD 法を用いて、[BMIm][PF₆] 中における DEAHF のエチル基をメチル基でモデル化した分子の計算を行った [1]。

図 1 はプロトン座標 q および溶媒和座標 ΔH に対する電子励起状態 (S_1 状態) の自由エネルギー面である。 q には Normal 体側の酸素と水素の結合長と、Tautomer 体側の酸素と水素の結合長の差を、 ΔH は二つの安定構造における溶質-溶媒間のエネルギー差であり、溶媒の揺らぎや緩和の効果を表している。図中の Normal 体と Tautomer 体を結ぶ黒い破線は、自由エネルギー曲面における最安定経路であり、溶媒和がプロトンの移動に完全に追従して緩和する状況に相当している。一方、溶媒の緩和がプロトン移動に比べて充分遅いと仮定すれば、固定した ΔH に対して、 q 軸 (水平方向) に沿って反応が進む。エネルギー面からは、 S_1 状態

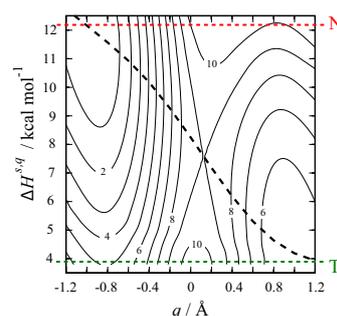


図 1 [BMIm][PF₆] 中の DMAHF の S_1 状態自由エネルギー面

へ励起した直後においてプロトン移動の障壁が比較的小さく反応は起こりやすいが (図の点線 T の $q < 0$ の領域)、溶媒緩和が進み Normal 体における平衡状態が達成されるにつれて、プロトン移動の実効的な障壁が大きくなることから分かる (線 N)。すなわち、励起波長を変化させるとその溶媒和ダイナミクスが変化する実験事実は、反応エネルギー障壁の実効的な変化に対応しており、光励

起直後の溶媒和によるエネルギーの変化がプロトン移動のダイナミクスに大きな影響を与えていることが示唆された。

【分子の構造揺らぎの統計力学理論】多くの分子は、鎖状部位などに由来する内部回転の自由度があり、複数の回転異性体が存在する。例えば、よく知られているようにブタンは *trans* 型、*gauche* 型の安定構造を持つ。絶対零度条件下では、ポテンシャルエネルギー面の停留点に相当するこれらの構造のいずれかもしくは両方のみが実現するが、有限温度条件下では、エネルギー面上の異性体間を繋ぐあらゆる構造が実現され、分布は連続的になる。すなわち異性体は「離散的」に定義されるのではなく、適当な分子内部自由度 (\mathbf{R}) を引数とした連続関数 (分布関数 $\omega(\mathbf{R})$) として定義される。この対数を取った平均場力は自由エネルギーに相当する。

$$F(\mathbf{R}) = -k_B T \ln \omega(\mathbf{R}).$$

自由度 \mathbf{R} の次元数が小さく、結合長や結合角など一つの変数 (R) である時は、古典力場を用いた分子動力学法やモンテカルロ法や CPMD を用いることで、実現可能な—すなわち実質的に全ての構造—を実現 (サンプリング) して $\omega(R)$ を計算することはさほど難しいことではない。しかし自由度数の増加に伴って対象となる位相空間は広がり、サンプリングは現実的に難しくなっていく。その極限の一つが蛋白質分子のフォールディング問題であり、スーパーコンピュータを持ってしても未だに解く事は難しい。現実の系を考えた時にももう一つ考慮すべきは、溶媒の存在である。これら分子が系全体の自由度を爆発的に増加させるだけでなく、空間的に密に詰まった分子間の多体相互作用は、更に問題を複雑化する。こうした状況から溶媒中のブタンの *trans-gauche* 異性化は最近でも議論が続けられている。

我々は最近、「解析的」に溶液内の分子の構造分布を記述できる理論を提案した [2]。既に単一成分からなる純液体を対象とする理論を既に発表しているが、本理論では無限希釈系の溶質分子の構造を対象としている。図 2 に得られた孤立系および水中のブタンの分子内相関関数 ($\omega(r)$) を示す。 $r = 3.0\text{\AA}$ 付近のピークは *gauche* に、 $r = 3.8\text{\AA}$ 付近の鋭いピークは *trans* 構造に対応していて、水中ではよりコンパクトな構造を取る確率が増すことが分る。得られた結果は既往の報告ともよい一致を示すことが分った。また、同理論は変分的に導出されており、分子構造の揺らぎを考慮した溶媒和自由エネルギーの解析的な表式も得られている。

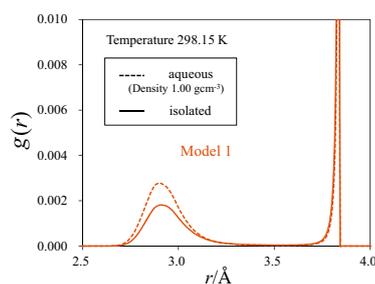


図 2 分子構造の分布関数

参考文献

- [1] Seigo Hayaki, Yoshifumi Kimura, and Hirofumi Sato, “Ab Initio Study on an Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Reaction in Ionic Liquid”, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 6759- 6767 (2013).
- [2] Yoshihiro Matsumura and Hirofumi Sato, “An integral equation theory for solvation effects on the molecular structural fluctuation”, *J. Chem. Phys.*, **143**, 014104, (2015).