

量子化学に基づいた“粒子的”化学反応理論

— 複雑性と特殊性を越えた化学反応理論を目指して —

基礎化学研究所 長岡正隆

I. 初めに

「化学反応」を物理学の第一原理にのっとして微視的に理解する事は、理論化学の最終ゴールであると同時に目覚ましい発展を遂げてきた物性物理学や分子生物学の複雑さと特殊性を原子・分子レベルで理解するための必要不可欠な重要テーマである。今日、量子化学と言えば、非経験的分子軌道法を用いた電子状態理論を指すと言ってよいが、その発展は幾多の新理論の出現とコンピュータの高速化とがあいまって、気相での化学反応素過程の理解を急速に進めた。他方、通常の熱力学的環境において大部分を占める凝縮相化学反応の理解は、生物の生存にも関係した生命化学における基礎的事項であるにも拘わらず、現状は未だその発展途上にある。本稿では、今日、化学において標準化した量子化学と、その化学反応、特に溶液内化学反応の理解に果たす役割に焦点を当てて、その考え方や成果、さらに今日的課題について、我々の研究成果なども含めて概観して、複雑性と特殊性を越えた化学反応理論の方向性を探る。

II. 量子化学の考え方

II-1. 分子ハミルトニアンとボルン-オッペンハイマー近似

分子をクーロン相互作用をする核と電子からなる多粒子系と捉えれば、分子系のハミルトニアンは次のように与えられる。

$$H^{\text{molec}} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) - \sum_I \sum_i^{\text{elec}} \frac{Z_I e^2}{r_{Ii}} + \sum_i^{\text{elec}} \sum_{j<i}^{\text{elec}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_I \sum_{J<I}^{\text{nucl}} \frac{Z_I Z_J e^2}{r_{IJ}} \quad (1)$$

量子化学では、原子核と電子との質量比が >2000 である事実に基づき、電子以外の空間座標を固定化するボルン-オッペンハイマー近似[1]を採用して、或る核配置に対する電子系のハミルトニアン

$$H^{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{elec}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_I \sum_i^{\text{elec}} \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_i^{\text{elec}} \sum_{j<i}^{\text{elec}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_I \sum_{J<I}^{\text{nucl}} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \quad (2)$$

を扱う。ただし、(2)式では原子単位を用いた。

II-2. *ab initio* 分子軌道法—電子状態理論の標準理論

分子内の電子も、原子軌道に相当するような分子軌道 (molecular orbital (MO)) に収容されると考える、独立粒子近似に基づいたMO法[2-5]は、ハミルトニアン(2)によって支配される分子の構造や反応性を理論的に取り扱うためのより広範な枠組みを与える。例えば、フロンティア軌道理論[6]は”MO法が咲かせた美しい花の一つ”[7]である。今日、ハミルトニアン(2)に何の近似もせずに電子状態を求める手法は*ab initio* MO法[8]と呼ばれ、電子状態理論の標準理論として確立している。

II-3. 断熱ポテンシャル曲面と化学反応

核配置を連続的に変えて、その都度得られる全電子エネルギーは、核座標の関数として断熱ポテンシャル

曲面（非線形多体ポテンシャル関数）を与え、化学反応に伴う核配置変化を考察する拠り所となる。例えば、福井により断熱ポテンシャル曲面上に定義された極限的反応座標[9]は、化学反応に伴う分子変形を静的に考察する際の大切な概念となる。こうして量子化学は安定構造の予測のみならず、遷移状態での構造や反応座標に沿った構造変形をも予測可能にした[10]。一方、最近では断熱ポテンシャル曲面上で実際に運動方程式を解いて時間変化を追う事もできるようになった。特に気相化学反応では、古典力学的取り扱いだけでなく、量子力学的に波束動力学を追って、孤立少数原子系の光化学反応などを解析することも可能になってきた。また、溶質分子と溶媒分子との相互作用が判れば、凝縮相で起こる多数粒子系の化学反応も動力的にかなり取り扱えるようになってきている。このように、量子化学によって得られる断熱ポテンシャル曲面は、少数原子系の核運動の量子論や多数粒子系の核運動の古典力学や統計力学をより定量的に扱うための基礎になっている。

III. 遷移状態理論

III-1. 絶対反応速度論—古典的遷移状態理論

1935年にEyring等によって確立された絶対反応速度論の真髄は、「反応系と生成系との間に遷移状態(transition state (TS))を考え、そのTSと反応系との間に平衡定数 K^{\ddagger} で与えられる熱平衡を仮定する（平衡論の適用可能性（仮定I））」事にある。そのとき反応速度定数 k^{TST} は次式で与えられる[11]。

$$k^{\text{TST}} = \nu \cdot K^{\ddagger} = \frac{\omega_r}{2\pi} \exp(-\beta V_0) \quad (3)$$

ここで、 ν は活性錯合体がTSを通過する速度を表す。この理論は古典的遷移状態理論(TST)の原形であり、反応分子系の物理的な性質のみから反応速度定数を非経験的に求める事から”絶対”反応速度論と呼ばれ、今日、化学反応論の標準理論として広く受け入れられている。

III-2. 遷移状態理論の検討

TSTでは、仮定Iの他にさらに非再交差仮定（仮定II）、反応座標の分離可能性（仮定III）、それに古典運動仮定（仮定IV）という三条件を仮定する。しかし、近年、実験手段における技術革新やコンピュータの高速化は、これらの仮定の妥当性の検討を可能にし、力学系とカオスの問題に関連して非統計性や、次節以下に述べる非平衡分子動力学法や分子摩擦理論に関連して非平衡性について活発な研究を促した。また、Eyring自身も言及しているように、絶対反応速度論では溶液系の化学反応速度定数を求める際に、活動度に基づく平衡定数の定義にまで遡って、”もっと基本的でない立場から”[11]取り扱う事を余儀なくされてしまう。この点では反応分子系の物理的性質のみから非経験的に反応速度定数を求めるという絶対反応速度論の本来の立場は後退してしまう。また、特に仮定IVについては、量子力学的TSTや古典量子結合系の取り扱いなどが将来に残された問題である。

IV. 化学反応分子動力学法

断熱ポテンシャル曲面が得られると、その勾配から分子が感じる非線形多体力の場を計算して、直接、ハミルトン運動方程式を解いていく事ができる[12,13]。つまり化学反応に関与する分子の動きを時々刻々追う化学反応分子動力学法の実行が可能になるのである。

IV-1. 反応速度の相関関数表示

その結果、適当な初期条件を仮定して流束の相関関数を用いて反応速度を定義するという近代的定式化[12-14]が現実味を帯びて来る。例えばTSTの速度定数は

$$k^{\text{TST}} = \int_0^{\infty} dt C_f^{\text{TST}}(t), \quad C_f^{\text{TST}}(t) = \langle \dot{+}(S)_{R\delta}(t) = \langle \delta(f(x-x^{\ddagger})) \cdot (p_x/\mu) \cdot \theta(p_x) \rangle_R \quad (4)$$

のように表現できる。こうして化学反応分子動力学法は反応速度定数のような巨視的な統計的物理量を第一原理から求めることを可能にする。

IV-2. 反応エネルギー移動と非平衡分子動力学法

溶液系の熱的化学反应における反応エネルギーは、溶媒系から供給される。我々は化学反応分子動力学法が提供してくれるミクロな動力学の詳細情報を用いて (a) 反応エネルギーは溶媒の運動エネルギー (KE) とポテンシャルエネルギー (PE) のどちらからまかなわれるのか、(b) その比は何によって決まるのか、また (c) 溶質分子の極性はどうかという問題に対して、水中での塩化メチルの S_N2 反応 [15] とホルムアミジンの異性化反応 [16,17] とを比較して調べた。

反応始状態と遷移状態間の PE 変化と KE 変化をそれぞれ ΔV と ΔK で表すと、その分配比 $\Delta V/\Delta K$ は、古典平衡統計力学の簡単な適用で、Lebowitz-Percus-Verlet (LPV) の関係式

$$\langle (\delta K)^2 \rangle_{\text{NEV}} = \langle (\delta V)^2 \rangle_{\text{NEV}} = \frac{3}{2} N^B k^2 T^2 \left(1 - \frac{3N^B kT}{2C_V^B} \right) \quad (5)$$

を用いる事により、

$$\frac{\Delta V}{\Delta K} = \frac{2C_V^B}{3N^B k} - 1 \quad (6)$$

で与えられ、媒質系の定積比熱 C_V^B に関係付けられる。一方、化学反応分子動力学計算から直接 ΔV と ΔK を求める事もできるので、両者を計算して比較した。

塩化メチルの S_N2 反応に対して、直接求めた値が 2.1、(6) 式から求めた値が 1.85 となる。また、ホルムアミジンに関しては前者が 2.34、後者が 1.96 となった。塩化メチルの S_N2 反応とホルムアミジンの異性化反応の両者で用いた水のポテンシャル関数が前者では SPC モデルであり、後者では MCY モデルであるという差を考慮すると、媒質から溶質分子群に流れ込むエネルギーの PE と KE との比 $\Delta V/\Delta K$ は溶質分子群の種類には無関係に決まると結論付けられる。

V. 粗視化とマクロ理論

断熱ポテンシャル曲面に基づいた化学反応分子動力学法は、化学的精度で現実系に近い理論計算を可能にした。しかし、今日のコンピュータ性能をもってしても、アボガドロ数個の原子集団を相手に溶液内反応を丸ごとシミュレートする事は不可能である。仮に将来可能であったとしても、それだけで化学反応の理解が深まった事にはならない。凝縮系における化学反応を取り扱う理論は遷移状態理論の他に一般化ランジュヴァン方程式に基礎をおく動的理論が挙げられる [18]。後者は運動方程式に基づいており、反応系の動的溶媒効果や非平衡性を第一原理から取り入れる事ができるため、より広い枠組を提供する。

V-1. Kramers-Grote-Hynes 理論

1940 年、Kramers は一次元ポテンシャル井戸中での粒子のブラウン運動を調べ、運動に関する力学的側面と揺動するランダム力に関する統計的側面との相違を明確化して、反応座標に関する次のようなランジュヴァン方程式 (Langevin equation (LE)) を設定して、その挙動を解析した [19]。

$$\ddot{q}_r(t) + \frac{\partial V}{\partial q_r} + \zeta \dot{q}_r(t) = R_{\text{ext}}(t), \quad \langle R_{\text{ext}}(t_1) R_{\text{ext}}(t_2) \rangle = 2\zeta k_B T \delta(t_1 - t_2) \quad (7)$$

これは化学反応に関与する特徴的時間の階層性に着目して前節IVで述べた力学的な運動のうち、媒質の速い運動を確率的に取り扱う事で問題の粗視化を実行したと見做せる。こうした方向での反応理論はその後1980年代になって、一般化ランジュヴァン方程式(generalized LE (GLE))あるいはフォッカー-プランク方程式(Fokker-Planck equation (FPE))を用いた形式へと発展した[14,18]。実際、反応系の特性時間が溶媒系の緩和時間と同程度になるような高速反応においては、溶媒系は反応系に対して摩擦効果を与える事が示された。特に Grote と Hynes による摩擦係数の記憶効果を考慮した理論(Grote-Hynes(GH)理論)はスチルベンのシストランス光異性化反応の溶媒効果を説明したとして評価されている[14]。ところが、1986年、Pollakは、Kramers-Grote-Hynes(KGH)理論は、TSTの連続極限であると主張し、GLEに基づく取り扱いがTSTと同等である事を部分的に証明した[20]。最近、我々も反応分子の内部自由度を考慮したGLEに基づくマイクロ理論を展開し、次節のようにPollakの主張を支持する結果を得ている[21,22]。もし「Pollakの予想」が一般的に正しいとすると、GLEに基礎を置く理論の利点はこのままでは無くなってしまいう事になる。

V-2. 分子摩擦理論

系の基準座標 $\{q^S\}$ と熱浴の基準座標 $\{q^B\}$ に関してそれぞれ一次である双一次相互作用をもつ微視的ハミルトニアンに基礎をおいた場合、TSTとGH理論から得られる速度定数 k_{TST} と k_{GH} とは互いに厳密に等しくなる事が示された[21,22]。

$$k_{\text{GH}} = \kappa \cdot k_{\text{TST}}^{\text{FE}} = k_{\text{TST}} \quad (8)$$

ここで、 κ は補正係数、 $k_{\text{TST}}^{\text{FE}}$ は反応分子に対する自由エネルギー曲面を考えようで求められたTSTによる速度定数を表す。

そこで、さらに $\{q^S\}$ と $\{q^B\}$ に関してそれぞれ一次と二次の非線形相互作用項を取り入れた溶液反応系の微視的ハミルトニアン

$$H^{\text{nuc}} = V_0 + \frac{1}{2} p^{\text{ST}} p^{\text{S}} + \frac{1}{2} p^{\text{BT}} p^{\text{B}} + \frac{1}{2} p^{\text{ST}} (\Lambda^{\text{S}})^2 p^{\text{S}} + \frac{1}{2} p^{\text{ST}} (\Lambda^{\text{B}})^2 p^{\text{S}} + \frac{1}{2} \sum_i^{N^{\text{S}}} \sum_k^{N^{\text{B}}} \sum_{l \neq k}^{N^{\text{B}}} F_{ikl}^{\text{SBB}} q_i^{\text{S}} q_k^{\text{B}} q_l^{\text{B}} \quad (9)$$

を基礎に反応系と媒質系の構造を考慮したGLEに基づく分子摩擦理論を展開し、両速度定数の比が1から擦れて次式で与えられることを導いた[23,24]。

$$\frac{k_{\text{GH}}}{k_{\text{TST}}} = 1 - \frac{1}{4\beta} \sum_k^{N^{\text{B}}} \sum_{l \neq k}^{N^{\text{B}}} \frac{(F_{ikl}^{\text{SBB}})^2}{(\Lambda_k^{\text{B}})^2 (\Lambda_l^{\text{B}})^2} \frac{(\Lambda_1^{\text{S}^*})^2 + (\Lambda_k^{\text{B}})^2 + (\Lambda_l^{\text{B}})^2}{\left\{ (\Lambda_1^{\text{S}^*})^2 + (\Lambda_k^{\text{B}} + \Lambda_l^{\text{B}})^2 \right\} \left\{ (\Lambda_1^{\text{S}^*})^2 + (\Lambda_k^{\text{B}} - \Lambda_l^{\text{B}})^2 \right\}} \quad (10)$$

ここで、 Λ_1^{S} と Λ_1^{B} は系と熱浴の基準振動数を表し、特に $\Lambda_1^{\text{S}^*}$ はTSでの基準振動数の絶対値を表す。また β は $1/kT$ を表す。(10)式から k_{GH} は k_{TST} と右辺第二項だけ擦れて、常に k_{TST} よりも小さい値をとる事が分かる。これは双一次相互作用のみを考慮したPollakの結果[20]や我々の以前の結果[21,22]と対照的である一方、實際上、TSTの予測が反応速度の上限を与えるという事実を、(9)式に仮定したハミルトニアンの範囲内で表現しているものと見做される。また双一次相互作用の場合とは異なり、分子摩擦係数

$$\zeta_{ij}(t) = \frac{1}{2\beta} \sum_k^{N^B} \sum_{l \neq k}^{N^B} \frac{F_{ikl}^{SBB} F_{jkl}^{SBB}}{(\Lambda_k^B)^2 (\Lambda_l^B)^2} \cos \Lambda_k^B t \cdot \cos \Lambda_l^B t \quad (11)$$

に温度依存性が現われるため速度定数の擦れが温度に依存して大きくなることが分かる。

これらの結果は、動的効果がはっきりとTSTからの擦れを引き起こす事を微視的ハミルトニアンに基づいて示した点で重要な知見であると考えられる。

VI. 終わりに

ab initio MO法による電子状態理論の発展とそれに基づいて初めて可能となった化学反応分子動力学法は、今日の化学者に“化学反応をつぶさに見る欲求” [25]を充たしてくれつつある。コンピュータ・シミュレーションによる原子レベルでの直接的情報を踏まえるとき、今後の化学反応の理論研究は、複雑系の科学や生命科学などの問題意識とも強く関係して、本質を突く優れた理論の出現を予感させる、活気のある研究領域となるであろう。その際、素反応の理解から複合反応の理解へとといった視点が一層重要となるのではなかろうか。

実証科学の立場からみれば、現代は、一足飛びに大胆な理論を目指しても、その正否がなかなか判断できない時代である。すべてのものが化学物質からできている事を考えると、ミクロレベルでの化学現象の理解は巨視的現象の理解に必ず繋がっていくはずである。今は過去の基礎研究の成果から生まれたハイテク技術を駆使して個別的な各論をやり尽くすべき時代なのではないかという気がする。そのうち各論と思っていた個別的結果が相互に関連していることが判り、各論をしてきて初めて見つかる真理に出会えるのではなかろうか。

最後に基研研究会「複雑系4」の世話人の方々、特にセッション:「熱ゆらぎと複雑さの差異:化学反応の方向性」において本講演をする機会を与えてくれた中川尚子氏に感謝する。

参考文献

- [1] M.Born and J.R.Oppenheimer, Ann.Physik, **84**, 457 (1927).
- [2] F.Hund, Z.Physik, **51**, 759 (1928); *ibid.*, **73**, 1 (1931).
- [3] R.S.Mulliken, Phys.Rev., **32**, 186, 761 (1928); *ibid.*, **41**, 49 (1932).
- [4] C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys., **23**, 69 (1951).
- [5] G.G.Hall, Proc.Phys.Soc., **A205**, 541 (1951).
- [6] 例えば, K.Fukui, T.Yonezawa and H.Shingu, J.Chem.Phys., **20**, 722 (1952); 福井謙一, “化学反応と電子の軌道”, 丸善 (1976).
- [7] 藤永茂, 科学朝日, No.4, 56 (1994).
- [8] W.J.Hehre, L.Radom, P.v.R.Schleyer and J.A.Pople, “*ab initio* Molecular Orbital Theory”, Wiley (1985).
- [9] K.Fukui, J.Phys.Chem., **74**, 4161 (1970).
- [10] K.Fukui, S.Kato and H.Fujimoto, J.Am.Chem.Soc., **97**, 1 (1975).
- [11] S.Glasstone, K.J.Laidler and H.Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill (1941).
- [12] A.Warshel, "Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions", Wiley (1991).
- [13] J.T.Hynes, In "Theory of Chemical Reaction Dynamics", M.Baer Ed., Vol.IV. CRC (1985).
- [14] T.Yamamoto, J.Chem.Phys., **33**, 281 (1960); J.C.Keck, Adv.Chem.Phys., **13**, 85 (1967).

- [15] B.J.Gertner, R.M.Whitnell, K.R.Wilson and J.T.Hynes, *J.Am.Chem.Soc.*, **113**, 74 (1992).
- [16] M.Nagaoka, Y.Okuno and T.Yamabe, *J.Phys.Chem.*, **98**, 12506 (1994).
- [17] M.Nagaoka, Y.Okuno and T.Yamabe, *submitted for publication*.
- [18] P.Hänggi, P.Talkner and M.Borkovec, *Rev.Mod.Phys.*, **62**, 251 (1990).
- [19] H.A.Kramers, *Physica*, **6**, 284 (1940).
- [20] E.Pollak, *J.Chem.Phys.*, **85**, 865 (1986).
- [21] M.Nagaoka, Y.Okuno, N.Yoshida and T.Yamabe, *Int J.Quantum Chem.*, **97**, 519 (1994).
- [22] M.Nagaoka, N.Yoshida and T.Yamabe, *Int J.Quantum Chem.*, (1996), *in press*.
- [23] M.Nagaoka, N.Yoshida and T.Yamabe, *J.Mole.Liquids*, (1995), *in press*.
- [24] M.Nagaoka, N.Yoshida and T.Yamabe, *submitted for publication*.
- [25] “化学反応をつぶさに見る欲求” という術語は中川尚子氏による。