

溶液内化学過程の電子状態理論

分子科学研究所* 佐藤啓文

1 序

日常的に接する化学反応の多くは溶液内で起こっており、それらを理解することの重要性については異論のないところであろう。殊に近年ではレーザー分光あるいは NMR などの発達によって、溶液内での個々の分子の様子についても知ることができるようになって来ており、並行して理論的にも様々な手法が提案されてきている。

気相中での化学過程を理論的に取り扱うためには、これまでに分子軌道 (MO ; molecular orbital) 法をはじめとする様々な量子化学的な手法が開発・応用され、多大な成功を納めてきており、今日では、多くの実験結果を定性的のみならず定量的にも説明することが可能となってきた。例えば、断熱近似の成立する範囲での化学反応を追跡するためには、Born-Oppenheimer 近似に基づいて適当な自由度に対するポテンシャル面を構築し、この超曲面の幾何的特性やその上での動力学を議論することで、非常に多くの知見を得ることが出来る。この様なポテンシャル面や、その上で定義される反応の遷移状態の分子構造を計算・予測できることは、量子化学の重要な利点の一つであり、とりわけ少数原子系に対する計算はルーチン・ワークにさえなりつつある。

一方、溶液内過程の理論的な取り扱い、事実上無限個の分子の間の相互作用が関与するために非常に複雑になり、様々な工夫が必要である。初期の溶液の理論的研究は、熱力学量や溶液の構造といった様に、主に溶液全体の静的性質に焦点をおいたものが多く、電子状態が全く変化しない「おとなしい」分子が古典的に相互作用するモデル系の計算が広く行われてきた。すなわち分子動力学法 (MD ; molecular dynamics) やモンテカルロ法 (MC ; Monte Carlo) といったシミュレーションであり、積分方程式といった統計力学的手法である。しかしながら、化学過程——化学結合の生成・解離や光化学過程の様に電子状態の遷移といった現象——を扱うためには、それらが分子の電子状態変化を伴っているために、この様な「おとなしい」分子の描像ではもはや不十分であり、量子化学的取り扱いが不可欠となってくる。特に最近では気相中の電子状態理論の有効性が確立されつつあることもあり、新しい試みとして、溶液内分子の電子状態に対する研究が非常に多くなされ始めている。

*〒 444 岡崎市明大寺町字西郷中 38

本稿では溶媒和されている分子・イオンといった化学種の電子状態を考慮するための量子化学的手法について概観しようと思う。電子状態理論としての興味・応用性といった観点から、各溶媒和モデルの物理的背景とそこから導かれる電子状態のための方程式、主に *ab initio* Hartree-Fock (HF) 方程式を中心に据えて議論していく。一般に、化学反応に対する電子状態理論は(1)核座標に対するエネルギー勾配法、(2)電子相関の考慮(MCSCF法、CI法など)、の二点が非常に重要となってくる。前者は多原子分子系を取り扱う際に、反応の始・終状態に於ける分子の安定構造や遷移状態構造などの決定や、適当な反応座標に沿って反応のプロファイルを追跡する上で不可欠である。後者は系によってその重要性が変わってくるが、光化学反応の様に複数の電子状態間を遷移するような場合など、本質的な問題であることが多い。以後の議論の中でも、折りにふれ、これら二点については注意を払っていく。

次章ではまず、溶液内分子のための電子状態理論について概観し、その中で最も一般的な連続誘電体モデルについてを三章で、また最近開発された有力な方法である RISM-SCF 法についてを四章で述べる。最後に五章で、全体のまとめと将来について述べる。

2 溶液内分子の電子状態理論

現段階で、溶液の電子状態理論が対象としているのは無限希釈系のみである。しかも溶質分子は系の中に唯一つ、通常は座標固定された剛体分子として存在しているとする取り扱いが一般的である。溶媒分子は、この周辺に多数存在していて、溶質分子の電子状態にある種の外場として作用している。この際、溶媒分子の核の運動については古典的に取り扱うこととする。また後で再び触れるが、溶質分子の核の運動は、他の全ての自由度に対して断熱的記述が適当であると、ひとまず仮定しておく。

ここまで問題を限定しても、溶媒分子は事実上無限数存在し、しかもそれらの配置に対する熱平均を取る必要がある。従って、現段階の理論を構築していく上での問題点は、それぞれの溶媒分子の記述を如何に単純化するか、そしてそれらの分布決定をどの様におこなうか、の二点に集約されるだろう。

このうち、前者は溶質・溶媒間の相互作用ポテンシャルの記述の問題と言い換えることもできる。また後者については、本質的に統計的考慮が必要であり、現在までにシミュレーションあるいは積分方程式といった手法の援用例がある。最も広く使われている連続体近似という考え方は、これら溶媒構造を極端に単純化あるいは無視したことに相当すると言えよう。この章では、これら二つの観点から、これまで提案された溶液内分子の電子状態を調べていくための手法について概観していく。

2.1 溶質・溶媒分子間の相互作用ポテンシャル

2.1.1 概要

これまで提案されてきた、溶質・溶媒分子間の相互作用の記述について、代表的な研究の幾つかを大凡に分類したのが下図である。

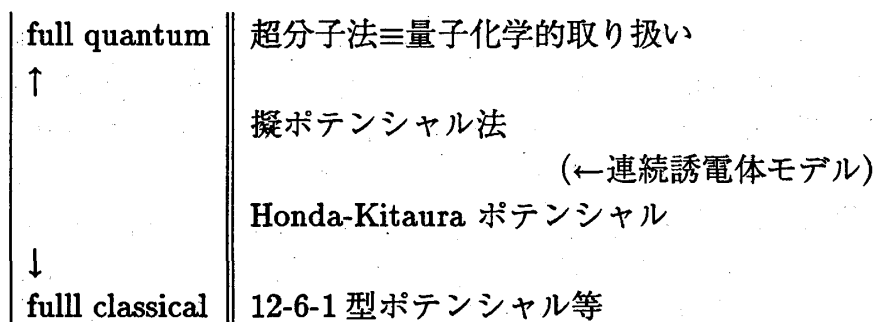


図1 溶液内電子状態のための手法

Chandler、Wolynes らによって提案され、また Barnett や Schnitker らによる水和電子の研究で用いられた経路積分の方法 [1] は、この指標での区分は難しいが、溶媒である水の近似の仕方が後で述べる擬ポテンシャル法に近いだろう。また図中の連続誘電体モデルの位置は、モデルの特殊性もあり、必ずしも適切ではない。

図中にもあるように、これまでの手法の中で完全に量子化学的な取り扱いをするのは、超分子法だけである。この方法では、注目する溶質分子と周辺の幾つかの溶媒分子とから成るクラスターを考えて、全体を標準的な量子化学計算で扱う。こうした方法はこれまで溶液モデルとして用いられることが多かった。勿論、こういったモデルでも溶媒分子の個数を十分増やして、シミュレーションの手法等でそれらの作るポテンシャル面をつぶさに調べ上げていくことが出来れば良いのだが、現実には計算を行うことは不可能である。限られた個数の溶媒分子のみを考えることで計算は可能になるのだが、本来無数の溶媒から働く遠距離力（クーロン力）や、低温に限定されるために溶媒分子の熱力学的な効果を扱う困難など、あくまでクラスターの計算であって、溶液系とは区別されるべきものである。

こうした全系の量子力学的な取り扱いが出来ない以上、溶質分子の電子状態についてのみ量子化学的に取り扱い、溶媒を古典的に扱う、いわゆる混成的な方法が現実的であり、これまでの主流である。この中で、最も応用が盛んなのは連続誘電体近似であろう。この方法は溶媒を大胆にモデル化して個々の分子構造は無視してしまい、古典電気力学的に連続誘電体として取り扱ったものである。しかしながら、後に述べる Generalized Born 法のように手軽に計算が行える半経験的分子軌道法で実験結果を比較的よく再現できることもあり、簡便さとも相まって現在でも最も広く用いられている。しかし溶媒分子の個性の全てを誘電率で表現してしまうという立場を取るこの方法では明らかに不十分であることが多く、より現実的な溶媒分子モデルの模索が行われている。

なお、次節に挙げたモデルの全てが必ずしも溶液内分子の電子状態理論を目的として提案されたものではないことを、予め注意しておく。

2.1.2 溶媒分子のモデル化

量子化学的手法との組み合わせの中で、溶媒分子の簡単化に際して最も直接的なのは擬ポテンシャル法であろう。現在広く用いられている、重原子に対しての effective core potential・model potential 法 [2] 等では、化学的特性に直接関与が小さいと考えられる内殻電子につ

いては、価電子に対しての effective なポテンシャルであるとして、電子状態を解く際に予め与えてしまう。この結果、計算量を削減することができ、非常に大きな成功を納めてきた。同じように溶媒分子は溶質分子の電子状態を決定する上で、直接的関与が小さく、一種の外場として扱うことができれば、簡単に溶媒分子の総数を増やすことが可能になり、シミュレーションの手法と組み合わせることも可能になるだろう。

model potential 法の拡張として分子系への最初の応用がなされたのは、Ohta らによる effective fragment potential 法 [3] である。彼らは NH_3 を二電子系として扱い、残りの電子は擬ポテンシャルに置き換えた。実際に幾つかの分子間でのポテンシャルを報告しているが、全電子で解いた時に比較して非常に良い結果を得ている。

直接的に溶液内電子状態への拡張を目的とはしていないが、Katsuki らによるスペクトル表示の方法 [4] も、大規模系の記述に際して非常に強力であると思われる。この方法では Fock 演算子 F を次式のように active な部分と frozen な部分に分割する；

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[-\sum_A \frac{Z_A}{r_A} + \sum_j^{\text{active}} (2J_j - K_j) - V_{ad} \right] + \Omega \left[\sum_j^{\text{frozen}} (2J_j - K_j) + V_{ad} \right] \Omega, \quad (1)$$

ここで、 Z は核電荷、 J 、 K はクーロン、交換積分で V_{ad} は適当な演算子である。 Ω は任意の演算子 O に対して、基底 $\{\chi_a\}$ の重なり積分 S を使い、

$$\Omega O \Omega = \sum_{abcd} |\chi_a\rangle (S^{-1})_{ab} \langle \chi_b| O | \chi_c\rangle (S^{-1})_{cd} \langle \chi_d|, \quad (2)$$

と定義され、これを演算子 O に対してのスペクトル表示と呼ぶ。もし、この基底が完全系であれば上の Fock 演算子は厳密に正しい。彼らはこれをアンモニアの系等に適用して、良い結果を得ている。

本格的な溶液系に対する擬ポテンシャル法を用いた最初の例は、Vaidehi らによってなされた研究であろう [5]。彼らは擬ポテンシャルで表された溶媒分子モデルを用いて、*ab initio* 法と MD を組み合わせた。彼らの Fock 行列要素は

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + U^{PP} + \sum_{\lambda,\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right], \quad (3)$$

である。ここで、 U^{PP} が各溶媒分子から来る擬ポテンシャルで、

$$U^{PP}(\mathbf{r}_i) = \sum_B -\frac{q_B}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_B|} + \left(\frac{A_1^B}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_B|} + A_2^B \right) \exp(-\alpha^B |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_B|^2), \quad (4)$$

を用いる。式中のパラメーターは全電子の計算結果を再現するように決定する。ポテンシャル関数の形やパラメーターの決定等の問題点が残っているものの、最初に溶液系に取り組んだ意義は大きいだろう。彼らは最初 $\text{Li}^+ - \text{H}_2\text{O}$ 系の計算を行ったが、後に密度汎関数理論 (DFT; Density Functional Theory) と結合して $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ 系などの研究も行っている。

こうした溶質・溶媒間の相互作用の単純化をさらに押し進めた一例が、Honda-Kitaura のポテンシャルである [6]。彼らは波動関数に依存する項は、それらの重なり積分の自乗の

みで書き直してしまい、残りの相互作用を有効電荷 (q) 間のクーロン力だけで表した。

$$V_{ab} = \sum_{r,s}^{a,b} \frac{q_r q_s}{r_{rs}} + \sum_{i,j}^{a,b} C_{ij} \left[\int \phi_i \phi_j d\tau \right]^2. \quad (5)$$

ここで C はパラメーター、 ϕ は局在化した分子軌道である。形式的に Murrell の double perturbation approach[7] に等価と思われるが、上述のスペクトル表示法とも関連づけられるだろう。この方法は電子相関を含んだ場合など、非常に多くの系に応用されており、Muguruma らにより遷移金属錯体への応用、三体以上の多体表現を含む方法についても研究されている [8]。

これ以上の簡単化は、残った重なりを Lennard-Jones 型等のパラメーターに置き換えてしまうことであり、もはや量子化学的描像は暗に含まれているとした、通常のシミュレーション等で用いられる古典的相互作用ポテンシャルに相当する [9]。

2.2 溶媒の分布決定

溶媒の分布を決定するための統計的な手法としては二つの方法が考えられる。一つは、MC あるいは MD といったシミュレーションであり、今一つは相互作用点モデル (RISM; Reference Interaction Site Model) 等の積分方程式である。

後者の積分方程式を用いる場合は、溶媒構造は溶質分子上に決定された各相互作用点からの一次元の動径分布関数に射影されるが、計算時間・得られた結果ともに非常に实际的であり、誘電体近似を超えて溶液内電子状態を調べていく有力な手法として期待される。詳細については四章で述べることにする。

一方、前者と量子化学計算を純粋に組み合わせるためには、適当な大きさを持つ溶液を模した分子集団 (前述の超分子) を考え、あるいは周期境界条件を課して、シミュレーションの各ステップ毎に溶媒分子の配置を発生して、電子状態計算を行えばよい。溶液全体の平均エネルギー $\mathcal{E}$ は、孤立している時の溶質分子の電子ハミルトニアン $\mathcal{H}_0$ と溶媒分子からの寄与 U を使って、以下の様に書ける。

$$\mathcal{E}(\{Q\}) = \langle \mathcal{H}_0(\{\Psi\}; \{Q\}) + U(\{q\}, \{\Psi\}; \{Q\}) \rangle. \quad (6)$$

このうち、溶質分子の核座標 $\{Q\}$ は外部パラメーターと見なせるので、溶媒分子の配置 $\{q\}$ について適当な平均を取れば良いのだが、注意すべきは溶質の波動関数 $\{\Psi\}$ が $\{q\}$ にも依存し、これによって U もまた変わることである。このため、双方を自己無撞着的 (self-consistent) に取り扱う必要があり、容易に想像出来るように莫大な計算時間を必要とする。

より現実的には、溶媒分子を完全には量子化学的に扱わない、前述の hybrid の方法が採用されることが多い。擬ポテンシャルの項で紹介した Vaidehi らの計算は、正にこの例の一つであり、上式中で、 U を近似して、別の表現に置き換えることに相当する。

さらに計算時間を節約する方法の一つはシミュレーションを予め行ってしまうことである。すなわち、平均エネルギーを次の様に近似する。

$$\mathcal{E}(\{Q\}) \approx \mathcal{H}_0(\{\Psi\}; \{Q\}) + \langle U(\{q\}, \{\Psi\}; \{Q\}) \rangle. \quad (7)$$

Blair らは水中のホルムアルデヒドの吸収スペクトルのシフトを調べるために、この方法を用いた [10]。彼らはまず、真空中の量子化学計算を行って溶質分子（ホルムアルデヒド）の電子状態とそこから導かれる有効電荷を決定した。得られた電荷と古典的シミュレーションで使われる相互作用パラメーターを用いて、MD 計算を行って溶媒分子の分布を決定し、これらの分布の中から幾つかを選んで、その配置の下で（点電荷の作る静電場の下で）再度量子化学計算を行い、このシフトの理由を説明した。

この effective hamiltonian を使う方法は、計算時間を大幅に削減できる点において非常に有効であるが、様々な問題を含む。例えば、上式中の U の $\{\Psi\}$ 依存性は方法によって微妙に違うが [11]-[13]、通常平均を取る際には気相中溶質分子の波動関数を用いるので、溶質・溶媒間の相互作用は全体として自己無撞着的には解かれていない。このため、溶媒構造は従来の古典的シミュレーションで得られる結果の域を出ず、厳密な意味での平均場近似にもなっていない。一方、溶媒の作る場は、時間スケールで見ると、それらの分極的効果による非常に応答の早い寄与と、分子そのものの運動（回転など）に起因する応答の遅い部分からなっており、平均場近似ではこれらがいずれも緩和していることを暗に要求している。この結果、上述の方法では、溶媒の分布のアンサンブルについての非自己無撞着性の問題点の他に、一般的には定常的状态が保たれている範囲でのみ正当性を主張できることになる。従って、溶質分子の電子状態の変化に対して溶媒が遅れてゆっくりと応答する様な系を扱うことは一般には難しいということになる。なお、連続誘電体の範囲で、これら非平衡の効果を扱おうとした例が発表されている [14]。

2.3 これまでのまとめ

以上、溶液内分子の電子状態を調べていくための手法について概観した。

特に、溶媒分子のモデル化は古典的シミュレーションで広く使われているポテンシャル関数の正当性を調べて行く上でも非常に意義深く、これからの研究が期待される。また、少し方向性は違うのだが、最近では金属錯体や蛋白質といった大型分子の計算のために、化学的に活性な部位のみを量子化学的に取り扱い、周辺を分子力場法等で扱う方法が提案されている [15]。分子内・分子間の相違があるものの、分子もしくはその一部のモデル化は、化学的に興味ある部位の抽出とその周辺の取り扱いという観点では類似のアプローチとして捉えることができるだろう。

以下の章では、これらの方法の中で、現時点で広く使われている、または使われだしている二つのモデル、連続誘電体近似と RISM-SCF 法について詳しく見て行く。

3 連続誘電体近似

この方法では溶媒分子全体を分極する連続体とすることで簡単化し、この中に注目する溶質分子が存在すると考える。こうしたモデル化は 1920 年代の Born の研究までも遡ることができるが、量子化学的取り扱いの最初の例は 1970 年代に入ってから半経験的方法に基づく研究である。ここでは最近までに確立した幾つかの代表的方法を取り上げて、その方法論的側面について述べる。

連続誘電体モデルで扱われている「溶媒」は、シミュレーション等で用いられている分子構造を持ったモデルと比べると明らかなように、個々の溶媒分子を考慮していない、思い切った近似である。しかしながら溶液内分子の電子状態についての取り扱いは、この枠組みの中でさえ未解決の問題が残っており、代表的なモデルとしての意義は非常に深い。

尚、これら連続体近似に基づく方法論については Tomasi と Persico のすぐれた総説があり [16]、参考にさせてもらったことを申し添えておく。

3.1 連続誘電体の一般的記述

連続誘電体モデルで直接記述する溶媒と溶質分子間の相互作用は、静電的なものである。ここでは注目する溶質分子が適当な大きさ・形を持つ、連続誘電体中の空孔 (cavity) の中に存在していると考えよう。この時、溶質分子の電荷分布 ρ_{solute} に基づいて周辺の溶媒 (誘電体) が分極し、この変化がフィードバックして溶質分子の電子構造を変化させる。さらにこの電子構造変化は誘電体の分極に再び影響するので、全体として双方についての自己無撞着的な取り扱いが必要となることが分かる。

連続体を考慮した全体の電荷分布を決定するためには古典電磁気学に基づき、Poisson-Laplace 方程式を考える [17]。溶質分子上の電荷分布 ρ_{solute} は原子核からの寄与 ρ_{nuc} と電子からの寄与 ρ_{elec} の和で表すことが出来、空孔内部の静電場 Φ_{in} と外部の静電場 Φ_{out} は以下の方程式を解けば得られる。

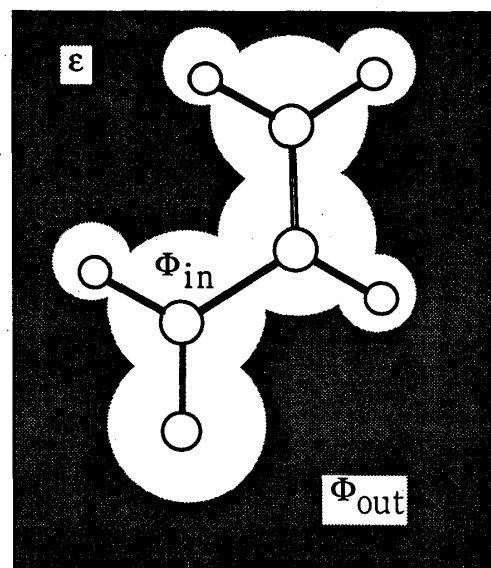


図2 連続誘電体モデルの概念図

$$\begin{aligned}\nabla^2 \Phi_{in}(\mathbf{r}) &= -4\pi \rho_{solute}(\mathbf{r}) = -4\pi [\rho_{nuc}(\mathbf{r}) + \rho_{elec}(\mathbf{r})], \\ \nabla^2 \Phi_{out}(\mathbf{r}) &= 0.\end{aligned}\quad (8)$$

この際、境界条件として、

$$\begin{aligned}\Phi_{in}(\mathbf{r}^*) &= \Phi_{out}(\mathbf{r}^*), \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \Phi_{in}(\mathbf{r}^*) &= \epsilon \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} \Phi_{out}(\mathbf{r}^*).\end{aligned}\quad (9)$$

が採用される。ここで $\mathbf{n}$ は空孔の表面に対する法線ベクトルを、 $\mathbf{r}^*$ は空孔と誘電体の境界面を、 ϵ は連続体の誘電率をそれぞれ表している。空孔内部の静電場 Φ_{in} はさらに、直接溶質分子の電荷分布がつくる部分 Φ_{direct} と周辺の誘電体からの寄与による部分 Φ_{react} に分割することができる。

$$\Phi_{in} = \Phi_{direct} + \Phi_{react}.\quad (10)$$

後者 Φ_{react} は反作用場と呼ばれ、溶質分子と周辺の誘電体との静電的な相互作用エネルギー W は、これと電荷分布 ρ_{solute} との積を空孔内の体積について積分することで得られる。

$$W = \int_{\mathbf{r} \in \text{cavity内部}} d\mathbf{r} \rho_{solute}(\mathbf{r}) \Phi_{react}(\mathbf{r}). \quad (11)$$

従って溶媒和による自由エネルギー変化は

$$\Delta G_{sol} = \frac{1}{2} W, \quad (12)$$

となる。

これを量子化学の手法と組み合わせるためには、反作用場が溶質分子の電子状態にも依存することに注意して、誘電体を含んだ新たな系のエネルギー E_{tot} を定義すればよい。これは、孤立分子の電子ハミルトニアンを $\mathcal{H}$ 、波動関数を Ψ と置くと

$$[\mathcal{H} + \mathcal{H}_{int}] \Psi = E_{tot} \Psi, \quad (13)$$

と表すことができる。このうち $\mathcal{H}_{int}$ は先の相互作用エネルギー W と関連づけられる演算子である。

$$\langle \Psi | \mathcal{H}_{int} | \Psi \rangle = W_{MS}. \quad (14)$$

従ってこのエネルギーに対する Fock 行列要素は

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^{(0)} + \langle \mu | \mathcal{H}_{int} | \nu \rangle, \quad (15)$$

となる。ここで $F^{(0)}$ は孤立分子に対する Fock 演算子である。

実際の問題を解く際には、新しく導入された誘電体による「溶媒和」を記述する演算子の表式を決定しなければならない。これを決定する二つの重要な要素は溶質分子の電荷分布の表現と空孔の形状・大きさである。現在までに提案されている主な方法は、おおよそ以下の表の様にまとめることができる。

		電荷分布の表現	
		多極子展開	相互作用点
空孔の 形状	分子の形状	—	GB/COSMO/ASC など
	球・楕円球	SCRF	IC

SCRF: self consistent reaction field method

GB: generalized Born method

COSMO: conductor-like screening model

ASC: apparent surface charge

IC: image charge approximation

空孔の形状は理想的には、本来溶媒分子が入って来ることができない空間に相当していて、且つ溶質分子の全電荷分布を内部に含むようなものであろう。分子の形状にあわせた空孔はこの点のみに限定すれば、最も合理的な選択の一つといえる。しかし、一方で空孔の形状を球、または楕円球にすると、相互作用演算子 $\mathcal{H}_{int}$ が解析的に簡単に書き下すことが出来、溶質分子の核座標に対するエネルギー勾配法等の開発にあたっては、非常に有利になる側面もある。

溶質分子の電荷分布の表現に関しての二つの方法は特に説明を要しないであろう。気相中の分子間相互作用を記述する際に、多極子展開は伝統的かつ典型的な方法の一つであるが、一方で、代表的なシミュレーション用パラメーターセットの殆どは相互作用点モデルの考え方に基づいているともいえる。すなわち、分子上で幾つかの相互作用点を選び、これらの上での電荷分布（殆どの場合には点電荷）の和で全体の電荷分布を表現する方法である。とりわけ、分子の形状が複雑になると多極子展開は低次まででは収斂しにくくなることが知られており、相互作用点を用いる方が有利であると考えられる。

なお、量子化学的ではない取り扱いで、蛋白質などの大型分子を中心に溶媒和エネルギー W を Poisson-Laplace 方程式を直接解くことで、数値的に見積もった研究例は数多く知られているが、それらは他の総説 [18] 等にゆずることにする。

3.2 連続誘電体モデルの例

3.2.1 Self Consistent Reaction Field(SCRf) 法

この方法は最も単純で最も古い方法と言える。半径が a である球形の空孔を考えると、その中心に多極子を置いたときの反作用場は、Legendre 多項式を使って次の様に、解析的な表現で表すことができる。

$$\Phi_{react} = \sum_{l=0}^{\infty} -\frac{(l+1)(\epsilon-1)}{l+(l+1)\epsilon} \frac{r^{l+1}}{a^{2l+1}} \sum_{m=-l}^l B_{lm} Y_l^m(\theta, \phi). \quad (16)$$

このうち最も単純で重要な例は、 $l=0$ の項、すなわち空孔の中心にある一個の点電荷だけを考えたケースであり、その溶媒和自由エネルギーは Born の式として知られている。

$$\Delta G = -\frac{\epsilon-1}{2\epsilon} \frac{q^2}{a}, \quad (17)$$

ここで、 q は空孔内にある電荷を示す。電気的に中性な化学種については、この項は消えてしまい、有意の最低次は $l=1$ つまり双極子モーメント (μ) からの寄与になる。

$$\Delta G = -\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} \frac{\mu^2}{a^3}. \quad (18)$$

量子化学的計算への最初の応用は、Rivail 達によって 1973 年に報告された、CNDO の例であろう。彼らは $l=7$ までの多重極子を考慮して、その収束性や自由エネルギーについて議論した [19]。彼らの Fock 演算子は簡単には

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^{(0)} + \sum_{l,l'} \sum_{m,m'} M_l^m f_{l,\nu}^{m,m'} < \mu | M_{l'}^{m'} | \nu >, \quad (19)$$

と書ける。ここで M_l^m は多極子演算子であり、 $f_{li,\mu}^{m,m'}$ は空孔の大きさと誘電率によって決まる定数である。*ab initio* 法への応用は 1983 年に行われ、この後さらに楕円球型の空孔の場合や、1990 年代に入ってから多体摂動論の考慮、エネルギー勾配法の開発や、多中心多極子展開の方法への拡張を行っている [20]。同様のハミルトニアンを基礎とする *ab initio* 法への最初の応用例は 1974 年に Hylton、Christoffersen、Hall によって報告された [21]。

SCRF 法の枠組みでもう一つ特筆すべきは Wong、Frish そして Wiberg [22] による報告であろう。彼らは双極子の項までを入れた（中性分子の場合は双極子の項のみになる）Fock 演算子、

$$F_{ij} = F_{ij}^{(0)} - \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu}{a^3} \langle i | \hat{\mu} | j \rangle, \quad (20)$$

を基に、二次までのエネルギー勾配法など様々な計算を行った。この方法は最もポピュラーなパッケージ・プログラムの一つ、Gaussian シリーズにリンクされており、電子相関を考慮した方法 [23] などが開発・拡張が行われ、広く利用されている。

SCRF 法の最大の利点は簡便さにあるといえる。そのため、エネルギー勾配法の開発や CI 法、MCSCF 法、あるいは密度汎関数理論といった他の方法への拡張も比較的容易に行われてきた。しかしながら、モデルの近似があまりにも粗野なので定量的な議論に耐えうるかどうかは疑問が残ると言わざるを得ない。数多くの指摘がなされている様に、一般に多極子展開の収束は遅く、低次での打ち切りがどの程度の誤差を与えるかは注意深く、慎重に調べる必要がある。また空孔の形状が注目する分子の形状とは大きくかけ離れてしまう上に、球形の場合ならば半径をどの様に決定するか、加えて楕円球の場合は軸の方向を如何に取るか等、任意性の残り易い幾つかの問題点があることを指摘しておく。

3.2.2 Generalized Born(GB) 法

Cramer と Truhlar によって 1989 年に提案された [24] この方法では、分子全体の溶媒和エネルギーが、相互作用点（溶質分子の各原子）上の有効電荷に対する溶媒和エネルギーの和になると仮定している。各相互作用点に於ける溶媒和エネルギーは Born の式で見積もる。一見すると、多中心展開の SCRF 法で、各点上での展開を第一項目で切ったことと等価に思われるが、各相互作用点間の関係は経験的に扱われているので、この近似をさらに進めたことに相当すると考えられる。彼らは半経験的方法 (AM1) に基づいて、次のような Fock 行列を提案している

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^{(0)} + \delta_{\mu\nu} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \sum_k q_k \gamma_{kl}, \quad (21)$$

ここで、

$$q_k = Z_k - \sum_{\mu \in k} P_{\mu\nu}, \quad (22)$$

であり、さらに、

$$\gamma_{kk} = \frac{1}{a_k},$$

$$\gamma_{kl} = \frac{1}{\sqrt{r_{kl}^2 + a_k a_l [\exp(-r_{kl}^2/d_{kl} a_k a_l + C_{kl}(r_{kl}^2))]}}, \quad (23)$$

である。式中の a_k は相互作用点 k に於ける有効半径、 r_{kl} は相互作用点間の距離、 d_{kl} と C_{kl} は誤差を補正するためのパラメーターと関数である。この方法では必要となる様々なパラメーターの決定法や、それらの物理的な背景がわかりにくいといった問題点が残っているものの、実験で観測されている溶媒和エネルギーの値を非常によく再現することが知られている。彼らはさらに非極性分子にも応用できよう、分散力を取り扱うための提案も行っている。

3.2.3 Apparent Surface Charge(ASC) 法

この方法は Tomasi らのグループにより 1981 年に発表され、Polarizable Continuum Model (PCM) とも呼ばれていた。これまでに様々な応用・改良が行われており [25]、Hartree-Fock (HF) 法の他に UHF(Unrestricted HF)、MCSCF、MBPT、CASSCF、MR-SDCI、DFT 等のついでに報告がされている。最重要な特徴は分子形状の空孔を扱えることである。基本的方針として、反作用場を連続誘電体との境界面上に於ける（見かけ上の）電荷分布で表現することとして、そこから $\mathcal{H}_{int}$ を数値的方法で計算する。

境界面上の点 S に於ける電荷分布 $\sigma(S)$ は次の式で計算できる。

$$\begin{aligned} \sigma(S) &= -\mathbf{P} \cdot \mathbf{n} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \nabla \Phi_{out} \cdot \mathbf{n}, = \frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \nabla \Phi_{in} \cdot \mathbf{n} \\ &= \frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} (\Phi_{solute} + \Phi_{react}), \\ \Phi_{react}(\mathbf{r}) &= \int \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d^2\mathbf{s}, \end{aligned} \quad (24)$$

ここで $\mathbf{P}$ は分極ベクトルであり、数値微分でこれを求めている。Fock 行列要素は

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^{(0)} + \langle \mu | \int \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d^2\mathbf{s} | \nu \rangle. \quad (25)$$

と書き下すことが出来る。実際には、境界面を適当な大きさの面積素に分割して、積分をそれらの和で書き換える。

$$\Phi_{react}(\mathbf{r}) \sim \sum_k \frac{q_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}_k|}, \quad (26)$$

従って境界面を自由に設定することができ、通常は各原子を中心とする van der Waals 半径程度の大きさの球の集合体として空孔を表している。自由エネルギーの大きさは、他の方法と同じように空孔の形状や大きさに敏感であるが、球形の空孔を使っている場合に比べて実験値との比較に耐えうる範囲で再現できている様である。

3.2.4 Image Charge(IC) 法

導体の古典電磁気学で、適当な仮想電荷（鏡像電荷）を置くことで、誘導された電場を代表させる方法は、よく知られている。近似的にはあるが、この方法を誘電体の場合に拡張したのが Friedman であった [26]。例えば球状の空孔内に単一の電荷（大きさ q ）が中心から距離 r だけ離れた点にある時、反作用場による溶媒和自由エネルギーは次式で近似される。

$$\Delta G^{(0)}(r) = -\frac{1}{2} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{q^2}{a} \frac{1}{1 - r^2/a^2}. \quad (27)$$

前述の式 (17) と比較しても分かるように、これは $r = 0$ の点で Born の式に相当する（但し、 $(\epsilon + 1)^{-1}$ のオーダーの誤差を含む）。この近似の大きな利点は、球内部の任意の位置にある電荷とその反作用場との相互作用が、空孔外の仮想電荷との相互作用で計算することができることにあり、さらに空孔内部に電荷が複数存在する場合も、それら各々の仮想電荷を考えることで相互作用を計算できる。球状の空孔に制限されるものの、多極子展開の全項を考慮できるので、注目する溶質分子の電荷分布を直接的に反映した反作用場を得ることができると言っても良いだろう。また、溶質分子の核座標に対するエネルギー勾配法の表式が比較的簡単に書き下せるといった利点もある。

量子化学計算との結合は、最初 Karlström によって発表され [27]、後に筆者らによってエネルギー勾配法等を含めた研究がなされた [28]。

分子系の溶媒和した自由エネルギー G は、溶質分子の持つ E_{solute} と溶質分子の電荷分布 ($\rho_{nuc}(\mathbf{r})$, $\rho_{elec}(\mathbf{r})$) とそれぞれの鏡像電荷を生成する演算子 ($\hat{I}m$ で示す) を用いて次の様にクーロン相互作用 (El) の和で表せる。

$$G = E_{solute} + \frac{1}{2} [El\{\rho_{nuc}\hat{I}m\rho_{nuc}\} + El\{\rho_{elec}\hat{I}m\rho_{nuc}\} + El\{\rho_{nuc}\hat{I}m\rho_{elec}\} + El\{\rho_{elec}\hat{I}m\rho_{elec}\}] + V_{ex}. \quad (28)$$

ここで V_{ex} は溶媒分子の電子との交換相互作用による排斥ポテンシャルである。Hartree-Fock の枠組みでは、これから Fock 行列要素が密度行列 D を使って次のように導かれる。

$$F_{\mu\nu} = H'_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] + \sum_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma} [\frac{1}{2}(\mu\nu|\hat{I}m|\lambda\sigma) + \frac{1}{2}(\lambda\sigma|\hat{I}m|\mu\nu)]. \quad (29)$$

ここで右辺第一項目は（原子核と電子の鏡像）、（電子と原子核の鏡像）、交換相互作用を含んだ一電子積分を示し、末項が（電子とその鏡像）の相互作用を示す二電子積分を表している。鏡像との相互作用に含まれている二体の演算子をさらに次のように書き直す。

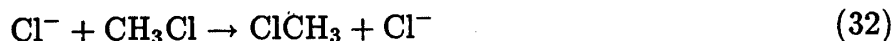
$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{|(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_Q) - (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_Q)|} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_Q|} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_Q|}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_Q|} \right)^l P_l(\cos\theta). \quad (30)$$

ここで Q は二つの原始関数の中心位置を示す。原始関数 G_i , G_j および G_k , G_l に対する二電子積分の項は

$$\langle G_i G_j | \hat{I}m | G_k G_l \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos\theta) \langle G_i | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_Q|^{l+1}} | G_j \rangle \langle G_k | (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_Q)^l | G_l \rangle. \quad (31)$$

となり、この l についての展開の第一項目のみをとれば、一電子積分で近似できるので、大幅な計算時間短縮が可能になる。一電子積分についても同様の近似が可能である。

最後に、連続誘電体近似の化学反応への適用例の一つとして、 S_N2 反応の結果を示そう。この反応は、よく知られた有機反応であるが、同時に溶媒和の影響が極めて顕著な例としても知られており、これまでも多くの量子化学的研究が発表されている。ここでは次の様な最も典型的反応例について取り上げる。



反応座標 s として、二つの Cl^- -C の距離の差 $s = r(\text{Cl}_1^- - \text{C}) - r(\text{Cl}_2^- - \text{C})$ を取ると、対称的な $s = 0$ なる点が遷移状態となる。溶媒としては水 ($\epsilon=80.0$) を仮定している。

この s を横軸にとった反応のポテンシャル面を右図に示す。図の横軸は対称性から反応の半分だけを、縦軸は気相中・溶液中それぞれの遷移状態でのエネルギー値を 0.0kcal/mol とした相対値で示してある。実際は系全体で電荷を持っているので、溶液中では Born の式で見積もられるのとはほぼ同じ 24kcal/mol の気相中に対しての安定化エネルギーを得ている。気相中では、これまでよく知られているように、 $s=3.0[\text{bohr}]$ 付近でイオン-双極子の安定錯体が存在していることがわかる。一方、溶液中ではこれらの錯体が消失していて反応の活性化エネルギーが気相中の値（この錯体から 15.5kcal/mol ）に比べて、約 20kcal/mol と高くなっていることが分かる。また先の分子積分に対しての二つの方法を図中に示してあるが、実在の電荷分布のその仮想電荷の距離が十分遠いため、近似が極めて精度の良いものになっていることが分かる。

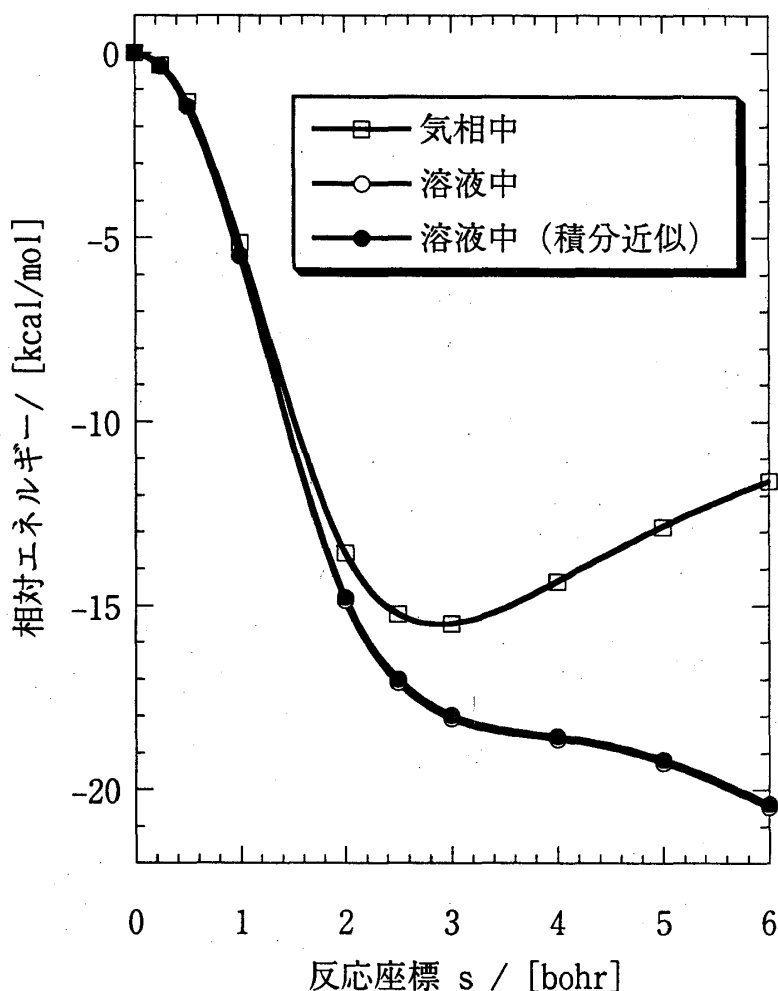


図3 S_N2 反応のポテンシャル面

これまでの実験・シミュレーションで得られている水中での活性化エネルギーの値は約 26kcal/mol であり [29]、誘電体近似で得た値は、これに近いものの、若干小さい。数値の

差違の原因としては、球状の空孔を用いているために排除体積が過大に評価されている点、また解離極限での値を知ることができない点などが考えられる。しかしながら、連続誘電体モデルの計算は非常に簡便であるにも拘わらず、少なくとも定性的範囲では満足いく結果が得られたことも強調しておきたい。

3.3 連続誘電体近似のまとめ

以上挙げた方法の他に代表的な方法として、Hoshi らによる matrix inversion 法 [30] や、Klamt と Schüürmann による COSMO [31] 等が挙げられる。前者は反作用場の離散的表示に基礎を置く点で ASC の考え方に極めて近いが、行列を用いて表記的にも洗練された形式になっている。一方、後者は IC を任意の形状の空孔で扱える様に、拡張を試みており、半経験的な式補正を行っているものの、比較の実験値に近い水和エネルギーを再現している。これら二つの方法を考えても明らかな様に、本来、溶媒を連続誘電体としている以上、空孔の形状・大きさが決定すれば、これまで挙げてきたどの方法を基にしても各近似の極限では同じ結果が得られ、この極限值は数値的に Poisson-Laplace 方程式を解いた時の結果に一致するはずである。事実、現在では数値的方法と量子化学計算の直接的結合も試みられており、誘電体近似の枠組みでの厳密な数値を得ることが近い将来に可能になるであろう。

近似的方法として、ここまで概観してきた幾つかの中で、どれが最も優れているかを決定するのは難しい。溶媒和エネルギーの絶対値を求める点では、理論的出所も明確な ASC 法が、有力な候補として挙げられるが、多くの場合は溶媒和エネルギーを相対的に比較できれば十分であろう。また多極子モーメント、分子構造といったエネルギー以外の物理量については、未だ知られていない点も多く、今後の検討が必要であると思われる。

いずれの方法を用いた場合も、連続誘電体で近似していることから来る問題点を十分把握しておくべきである。例えば、空孔の大きさ（球の場合は半径）の決定には任意性が残り易く、しかもエネルギー等の大きさはこのパラメーターに対して敏感であることが知られている [25]。また溶媒の個々の分子構造を無視しているために水素結合に代表されるような局所的な相互作用の取り込みが難しい。

連続誘電体近似は量子化学計算との結合を通して定性的に分かり易い結果を与えて来た点で、非常に意義深く、今後も第一段階の近似としての役割を果たしていくと考えられる。しかしながら、より microscopic で定量的な情報を引き出していくためには困難が多いと言わざるを得ない。

4 RISM-SCF/RISM-MCSCF 法

これまでの議論からも分かるように、連続誘電体モデルの抱える問題の原因の一つは、溶媒の分子的描像とそれらが作り出す溶媒構造を極端に単純化あるいは無視してしまったことにある。この直接的解決法で、誘電体近似を超えて実際に計算可能である、現在までのところ恐らく唯一の方法が、この章で取り上げる RISM-SCF 法である。1993 年に天能らによって提案された [32] この方法の特徴は、溶媒構造を RISM 方程式の援用で求めると

ころにある。当初、電子状態を求める上での Fock 行列要素は直感的なものであったが、後にこの方程式は筆者らによって再導出され (RISM-MCSCF 法) [33]、理論的にも妥当であることが証明された。ここでは後者の手続きに従って、この方程式を導く。

4.1 RISM-MCSCF 方程式

溶質分子に対しての溶媒分子の分布関数は、それらの分子間二体相関関数 ($\mathbf{h}$)、直接相関関数 ($\mathbf{c}$) と分子内相関関数 (ω) に関する積分方程式を

$$\rho \mathbf{h} \rho = \omega * \mathbf{c} * \omega + \omega * \mathbf{c} * \rho \mathbf{h} \rho. \quad (33)$$

を解くことで得られる [34]-[35]。ここで "*" は畳み込み積分を、 ρ は系の平均密度を示めし、各相関関数は原子対を添字とする行列である。実際に解くためには "closure relation" と呼ばれるもう一つの式が必要であり、代表的なものとして HNC (Hyper Netted Chain) 近似

$$c_{ij}(r) = e^{[-\beta u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)]} - [h_{ij}(r) - c_{ij}(r)] - 1 \quad (34)$$

などが挙げられる。式中 $\beta = 1/kT$ であり、 k 、 T は Boltzmann 定数と温度を、また、 α 、 s 等の添字は各々溶質・溶媒分子上の相互作用点を表している。

全系のヘルムホルツ自由エネルギー A を、溶質分子起因のエネルギー E_{solute} と溶質・溶媒分子間の相互作用による excess chemical potential $\Delta\mu$ の和で定義する。

$$A = E_{solute} + \Delta\mu. \quad (35)$$

ここで

$$\begin{aligned} E_{solute} &= \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_{ij} \gamma_{ij} h_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl} (\phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l) \\ &= \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_{ij} \gamma_{ij} h_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl} \langle \phi_i | g_{kl} | \phi_j \rangle, \end{aligned} \quad (36)$$

であり、 γ_{ij} と Γ_{ijkl} は分子軌道と CI 係数から決まる vector coupling 係数である。他の記号は通常使われている意味である。一方、 $\Delta\mu$ は、Singer と Chandler によって導かれた

$$\Delta\mu = -\frac{\rho}{\beta} \sum_{\alpha,s} \int dr \left(c_{\alpha s} - \frac{1}{2} h_{\alpha s}^2 + \frac{1}{2} h_{\alpha s} c_{\alpha s} \right) \quad (37)$$

を採用する。この自由エネルギー A は溶媒構造を記述する相関関数 $h_{\alpha s}$ 、 $c_{\alpha s}$ と $t_{\alpha s}$ 、溶質の電子状態を表す MO 係数 v_{ri} と CI 係数 C_I の関数と見なすことができる。そこで直交条件を課して Lagrangian $\mathcal{L}$ を次の様に定義する。

$$\mathcal{L} = A[\mathbf{c}, \mathbf{h}, \mathbf{t}, \mathbf{v}, \mathbf{C}] - E \left(\sum_I C_I^2 - 1 \right) - \sum_i \sum_m \varepsilon_{im} (S_{im} - \delta_{im}). \quad (38)$$

ここから変分的に

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{L} = & -\frac{\rho}{\beta} \sum_{\alpha,s} \int d\mathbf{r} \left\{ e^{[-\beta u_{\alpha s}(\mathbf{r}) + t_{\alpha s}(\mathbf{r})]} - 1 - h_{\alpha s}(\mathbf{r}) \right\} \delta t_{\alpha s}(\mathbf{r}) \\
& + \left\{ -t_{\alpha s}(\mathbf{r}) + h_{\alpha s}(\mathbf{r}) - c_{\alpha s}(\mathbf{r}) \right\} \delta h_{\alpha s}(\mathbf{r}) \\
& + \left\{ -h_{\alpha s}(\mathbf{r}) + \rho^{-1} \sum_{\gamma,s'} \omega_{\alpha\gamma} * c_{\gamma s} * \chi_{ss'}(\mathbf{r}) \right\} \delta c_{\alpha s}(\mathbf{r}) \\
& + 2 \sum_I \left\{ \sum_J H_{IJ} C_J - E C_I \right\} \delta C_I \\
& + 2 \sum_{i,j} \left\{ \delta\phi_i | \gamma_{ij} h + \sum_{kl} \Gamma_{ijkl} g_{kl} \right. \\
& \left. - \gamma_{ij} \sum_{\lambda} b_{\lambda} \frac{\partial}{\partial q_{\lambda}} \left(-\frac{\rho}{\beta} \sum_{\alpha,s} \int d\mathbf{r} e^{[-\beta u_{\alpha s}(\mathbf{r}) + t_{\alpha s}(\mathbf{r})]} \right) - \varepsilon_{ij} | \phi_j \right\}, \quad (39)
\end{aligned}$$

を得る。Singer と Chandler の論文に示されているように、この最初の三つの括弧の中は、それぞれ HNC closure、関数 $t_{\alpha s}(\mathbf{r})$ の定義式、RISM 方程式になっている。次の項は通常の永年方程式で、最後の項が RISM-MCSCF 方程式である。この項に含まれている q_{λ} は、溶質分子上の相互作用点に於ける有効電荷であり、適当な密度演算子 b_{α} を用いて波動関数と関係づけられる。

$$q_{\alpha}(\mathbf{v}, \mathbf{C}) = \sum_{ij} \gamma_{ij} \langle \phi_i | b_{\alpha} | \phi_j \rangle. \quad (40)$$

さらに溶質分子上の点 λ に働く静電ポテンシャル $(\mathbf{V})_{\lambda}$ を要素とするベクトル $\mathbf{V}$ を導入すれば、

$$\frac{\partial}{\partial q_{\lambda}} \left(-\frac{\rho}{\beta} \sum_{\alpha,s} \int d\mathbf{r} e^{[-\beta u_{\alpha s}(\mathbf{r}) + t_{\alpha s}(\mathbf{r})]} \right) = \rho \sum_s q_s \int \frac{g_{\lambda s}(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} \equiv (\mathbf{V})_{\lambda}. \quad (41)$$

であるから、Lagrange の未定乗数 ε_{im} を使って RISM-MCSCF 方程式の Fock 行列は、

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{im} &= \sum_j \langle \phi_i | \gamma_{mj} h + \sum_{kl} \Gamma_{mjkl} g_{kl} - \gamma_{mj} \mathbf{V}^t \cdot \mathbf{b} | \phi_j \rangle \\
&= \sum_j \langle \phi_i | F_{mj} | \phi_j \rangle \quad (42)
\end{aligned}$$

CI 行列要素は、

$$H_{IJ} = \sum_{ij} \gamma_{ij}^{IJ} \langle \phi_i | h - \mathbf{V}^t \cdot \mathbf{b} | \phi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl}^{IJ} \langle \phi_i | g_{kl} | \phi_j \rangle, \quad (43)$$

と決定される。HF 法の場合の Fock 行列要素は、天能らによって示されたそれと一致する。

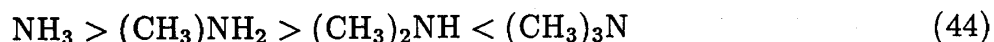
式の導出からも明らかなように、この方法では溶質の電子状態は溶媒分子の分布（動径分布関数）によって決まり、また動径分布関数は溶質分子の電子状態によって決定されるので、双方が自己無撞着的に解かれる。このため、溶質の電子状態と溶媒分子の分布が、互

いを反映した解を得られるのが特徴である。また、この枠組みで溶質分子の電子励起状態に対しての解も得られることが分かる。

また、ここでは省略するが、溶質分子の核座標に対してのエネルギー勾配法も、以上の枠組みの中で容易に導出することが出来る。

4.2 溶液内化学系への応用

最後に、この方法の応用例として、Kawata らによる、メチルアミン類の塩基性の順序の不規則性に関する研究を紹介する。水溶液中でアンモニアあるいはメチルアミン類とその共役酸の解離反応の自由エネルギーを並べると、ジメチルアミン $((\text{CH}_3)_2\text{NH})$ とトリメチルアミン $((\text{CH}_3)_3\text{N})$ の間で、置換したメチル基の数から期待される順序との逆転が観測される。



RISM-SCF 法で計算した自由エネルギー変化を図 4 に示す。図ではアンモニアとその共役酸とでの解離エネルギーを基準とした相対値で示してある。ここから、順序の逆転は溶質分子からの寄与と溶質-溶媒間の相互作用からの寄与の微妙なバランス関係に起因していることが分かる。

また、ここには示さないが、メチルアミン類によって窒素と酸素間の動径分布関数は大きく変化しており、溶液内化学種を取り扱っていくためには、溶質分子の電子状態を正しく記述するだけでなく、溶媒構造をも適切に記述する事が重要であることが、この研究から分かる。

連続誘電体を基にした場合は溶媒構造の変化は勿論取り扱う事が出来ない。シミュレーションとの組み合わせでは原理的には溶媒構造を調べることが出来るはずだが、自己無撞着的に、十分満足いくアンサンブルを得るためには膨大な計算時間を必要とすることが予想され、あまり現実的とは言えない。以上の点を考慮すると、この RISM-SCF 法が実際的な問題を取り扱っていく上で、現時点では恐らく唯一の方法と言っても過言ではないだろう。

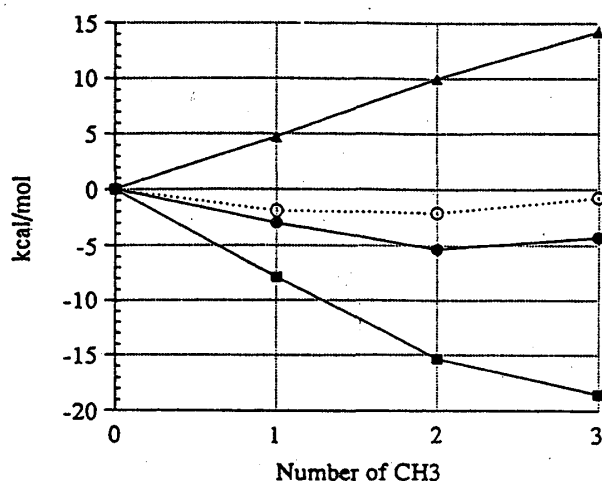


図 4 メチルアミン類の自由エネルギー変化
▲ (溶質・溶媒間)、■ (溶質)、● (全エネルギー)、○ (実験値) *J. Am. Chem. Soc.*,
117, 1638, Fig.2

5 まとめと展望

本稿では溶液内分子の電子状態を取り扱うための手法について、連続誘電体近似と RISM-SCF 法を中心に概観してきた。繰り返しになるが、多原子系である分子の問題を扱う上で、鍵となるのは溶質・溶媒分子を含めた全系の持っている莫大な数の自由度と、それぞれの分子（または分子間）の量子力学的な側面を如何に整理して扱って行くかという点であろう。最終的に前者を扱うためには統計力学的な方法を導入することが不可避であった。一方、後者は電子ハミルトニアン近似といった形で、より効率の良い方法が模索され続けている。

溶質分子の電子構造と溶媒構造の自己無撞着性という観点からは、現段階でも、RISM-SCF 法が実際の問題に対して有用な情報を提供してくれることが期待される。しかしながら、これまでの議論からも明らかなように、次の新しい方法論による解決を待つ幾つかの問題点が残っている。例えば、本稿で取り上げた研究の中でも、溶質・溶媒分子間に働く力の中で最も支配的なクーロンの相互作用を問題として、他の相互作用はパラメーターに暗に含まれているとするものが多かった。しかし、より一般的には二つの分子間に働く、これ以外の交換、電子移動や溶媒側の分極といった相互作用を扱っていく必要がある。また、溶媒分子の寄与を平均場的に取り込む考え方は、既に述べた様に扱う問題によっては明らかに破綻する。

溶液内の電子状態を調べる本格的な試みは、まだ始まったばかりである。しかしながら、本稿で紹介した幾つかの手法の確立によって、溶質・溶媒の構造・反応に対しての様々な情報を引き出すことが可能となったわけである。さらなる発展によって、従来の気相中電子状態理論に匹敵する有効性を有す理論体系が構築されることを期待し、目指したい。

謝辞

本稿作成にあつては、分子科学研究所の平田文男教授、京都大学大学院理学研究科の加藤重樹教授のご指導と有益な助言を頂いた。感謝の意を表したい。

参考文献

- [1] D. Chandler and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4078, (1981) ; R. N. Barnett, V. Landman, and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2242, (1988) ; J. Schnitker and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3471, (1987) ; J. Schnitker, K. Motakabbir, and P. J. Rossky, *Phys. Rev.*, **60**, 456, (1988) .
- [2] S. Huzinaga, *Can. J. Chem.*, **73**, 619, (1995) ; P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270, 284, 299, (1985) ; W. J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **81**, 6026, (1984) ; W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, and P. G. Jasien, *Can. J. Chem.*, **70**, 612, (1991) など

- [3] K. Ohta, Y. Yoshioka, K. Morokuma and K. Kitaura, Chem. Phys. Lett. , 101, 12,(1983).
- [4] S. Huzinaga and A. A. Cantu, J. Chem. Phys. , 55, 5543, (1971) ; Y. Sakai and S. Huzinaga, J. Chem. Phys. , 76, 2537, (1982) ; S. Katsuki, Chem. Phys. Lett. , 127, 231, (1986) ; S. Katsuki and S. Huzinaga, Chem. Phys. Lett. , 152, 203, (1988) ; S. Katsuki, Can. J. Chem. , 70, 285, (1992) ; S. Katsuki, J. Chem. Phys. , 98, 496, (1993) ; S. Katsuki, Can. J. Chem. , 73, 696, (1995).
- [5] N. Vaidehi, T. A. Wesolowski and A. Warshel, J. Chem. Phys. , 97, 4264, (1992) ; T. A. Wesolowski and A. Warshel, J. Phys. Chem. , 97, 8050, (1993) ; T. A. Wesolowski and A. Warshel, J. Phys. Chem. , 98, 5183, (1994).
- [6] K. Honda and K. Kitaura, Chem. Phys. Lett. , 140, 53, (1987) ; K. Honda and K. Kato, Chem. Phys. Lett. , 229, 65, (1994).
- [7] J. N. Murrell, M. Randic and D. R. Williams, Proc. Roy. Soc. A, 284, 566, (1964) ; D. R. Williams, L. J. Schaad and J. N. Murrell, J. Chem. Phys. , 47, 4916, (1967).
- [8] C. Muguruma, N. Koga K. Kitaura and K. Morokuma, Chem. Phys. Lett. , 224, 139, (1994) ; C. Muguruma, N. Koga K. Kitaura and K. Morokuma, J. Chem. Phys. , 103, 9274, (1995).
- [9] 例えば、W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. , 101, 2011,(1979) ; W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. , 103, 335, (1981) ; W. L. Jorgensen, J. Chem. Phys. , 77, 4156, (1982) ; W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein, J. Chem. Phys. , 79, 926, (1983) ; W. L. Jorgensen, J. D. Madura and C. J. Swenson, J. Am. Chem. Soc. , 106, 6638, (1984) ; W. L. Jorgensen and C. J. Swenson, J. Am. Chem. Soc. , 107, 569, (1985) ; W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, J. Am. Chem. Soc. , 110, 1657, (1988) ; W. L. Jorgensen, J. M. Briggs and M. L. Contreras, J. Phys. Chem. , 94, 1683, (1990).
- [10] J. T. Blair, K. Krogh-Jespersen and R. M. Levy, J. Am. Chem. Soc. , 111, 6948, (1989).
- [11] H. Fukunaga and K. Morokuma, J. Phys. Chem. , 97, 59. (1993).
- [12] J. Zeng, J. S. Craw, H. S. Hush and J. R. Reimers, Chem. Phys. Lett. , 206, 323, (1993) ; J. Zeng, J. S. Craw, H. S. Hush and J. R. Reimers, J. Chem. Phys. , 99, 1482,1496, 1508,(1993).
- [13] J. A. C. Rullmann and P. T. van Duijnen, Mol. Phys. , 61, 293, (1987).
- [14] M. F. Ruiz-López, D. Rinaldi, and J. Bertrán, J. Chem. Phys., 103, 9249, (1995) ; R. Bianco, S. Miertuš, M. Persico, and J. Tomasi, Chem. Phys. , 168, 281, (1992).

- [15] J. Gao and X. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* , **115**, 9667, (1993) ; P. Bala, B. Lesyng and J. A. McCammon, *Chem. Phys.* , **180**, 271, (1994) ; M. A. Thompson and G. K. Schenter, *J. Phys. Chem.* , **99**, 6374, (1995).
- [16] J. Tomasi and M. Persico, *Chem. Rev.* , **94**, 2027, (1994).
- [17] C. J. F. Böttcher, 1973, *Theory of Electric Polarization* (Elsevier).
- [18] M. E. Davis and A. McCammon, *Chem. Rev.* , **90**, 509, (1990).
- [19] D. Rinaldi and J. L. Rivail, *Theor. Chem. Acta*, **32**, 57, (1973) ; J. L. Rivail and D. Rinaldi, *Chem. Phys.* , **18**, 233, (1976).
- [20] D. Rinaldi, M. F. Ruis-Lopez and J. L. Rivail, *J. Chem. Phys.* , **78**, 834, (1983) ; D. Rinaldi, B. J. Costa Cabral and J. L. Rivail, *Chem. Phys. Lett.* , **125**, 495, (1986) ; D. Rinaldi, J. L. Rivail and N. Rguini, *J. Comp. Chem.* , **13**, 675, (1992).
- [21] J. H. McCreery, R. E. Christoffersen and G. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* , **98**, 7191, (1976).
- [22] M. W. Wong, M. J. Frish and K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* , **113**, 4776, (1991) ; M. W. Wong, K. B. Wiberg and M. J. Frish, *J. Am. Chem. Soc.* , **114**, 523, (1992) ; M. W. Wong, K. B. Wiberg and M. J. Frish, *J. Am. Chem. Soc.* , **114**, 1645, (1992) ; M. W. Wong, K. B. Wiberg and M. J. Frish, *J. Chem. Phys.* , **95**, 8991, (1991).
- [23] Y. Jeanvoine, F. Bohr and M. F. Ruiz-López, *Can. J. Chem.* , **73**, 710, (1995). ; R. J. Hall, M. M. Davidson, N. A. Burton and I. H. Hillier, *J. Phys. Chem.* , **99**, 921, (1995).
- [24] S. C. Tucker and D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* , **157**, 164, (1989) ; C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* , **113**, 8305, (1991) ; D. J. Giesen, J. W. Storer, C. j. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* , **117**, 1057, (1995).
- [25] S. Miertuš, E. Scrocco and J. Tomasi, *Chem. Phys.* , **55**, 117, (1981) ; S. Miertuš and J. Tomasi, *Chem. Phys.* , **65**, 239, (1982) ; G. Algona, C. Ghio, J. Igual and J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.* , **111**, 3417, (1989) ; F. J. Olivares del Valle and J. Tomasi, *Chem. Phys.* , **150**, 139, (1991) ; M. A. Aguilar, F. J. Olivares del Valle and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* , **98**, 7375, (1993) ; M. A. Aguilar, R. Bianco, S. Miertus, M. Persico and J. Tomasi, *Chem. Phys.* **174**, 397, (1993) ; R. Cammi and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* , **100**, 7495, (1994) ; R. Cammi and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* , **101**, 3888, (1994).
- [26] H. L. Friedman, *Mol. Phys.* , **29**, 1533, (1974).

- [27] G. Karlström, J. Phys. Chem. , **92**, 1315, (1988) ; G. Karlström, J. Phys. Chem. , **92**, 1318, (1988) ; G. Karlström, J. Phys. Chem. , **93**, 4952, (1989). M. Andersson and G. Karlström, J. Phys. Chem. , **89**, 4957, (1985)
- [28] H. Sato, and S. Kato, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **310**, 67, (1994).
- [29] W. L. Jorgensen, Acc. Chem. Res. , **22**, 184, (1989) ; B. J. Gertner, R. M. Whitnell, K. R. Wilson and J. T. Hynes, J. Am. Chem. Soc. , **113**, 74, (1991) ; S. E. Huston, P. J. Rossky and D. A. Zichi, J. Am. Chem. Soc. , **111**, 5680, (1989). .
- [30] H. Hoshi, M. Sakurai, Y. Inoue and R. Chujo, J. Chem. Phys. , **87**, 1107, (1987).
- [31] A. Klamt and G. Schüürmann, J. Chem. Soc. , Perkin Trans. II, 799, (1993) ; T. N. Truong and E. V. Stefanovich, Chem. Phys. Lett. , **240**, 253, (1995).
- [32] S. Ten-no, F. Hirata and S. Kato, Chem. Phys. Lett. , **214**, 391, (1993) ; S. Ten-no, F. Hirata and S. Kato, J. Chem. Phys. , **100**, 7443, (1994) ; M. Kawata, S. Ten-no, S. Kato, and F. Hirata, Chem. Phys. Lett. , **240**, 199, (1995) ; M. Kawata, S. Ten-no, S. Kato, and F. Hirata, J. Am. Chem. Soc. , **117**, 1638, (1995). M. Kawata, S. Ten-no, S. Kato, and F. Hirata, J. Phys. Chem., **100**, 1111, (1996) ; M. Kawata, S. Ten-no, S. Kato, and F. Hirata, Chem. Phys. , **203**, 53, (1996).
- [33] H. Sato, F. Hirata, and S. Kato, J. Chem. Phys., **105**, 1546, (1996).
- [34] H. C. Andersen and D. Chandler, J. Chem. Phys. **57**, 1918, (1972) ; D. Chandler and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **57**, 1930, (1972).
- [35] F. Hirata and P. J. Rossky, Chem. Phys. Lett. , **83**, 329, (1981) ; F. Hirata, B. M. Pettitt and P. J. Rossky, J. Chem. Phys. , **77**, 509, (1982) ; F. Hirata, P. J. Rossky and B. M. Pettitt, J. Chem. Phys. , **78**, 4133, (1983).