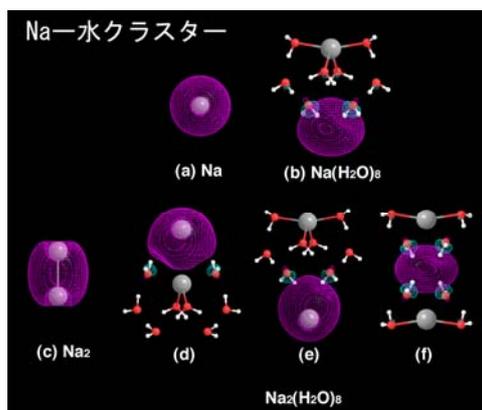


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスタ
小項目	1-7-14. 溶媒和クラスタの理論計算

概要（200字以内）

溶液の微視的モデル構築、溶媒の種類や数による分子物性や反応の制御のいずれの研究でも、理論計算の重要性は増している。計算なら、例えば Na が水に囲まれて電子を放し溶ける様子を視ることができる（右図）。計算は実験の再現や補完に留まらず、実験結果の意味する分子情報を抽出、概念化し、また実験を先導する。クラスタの理解の深化には、大規模計算を多数回行うことが必要で、理論と効率的計算手法の開発も重要である。



Na(H₂O)₈, Na₂(H₂O)₈ の価電子分布

現状と最前線

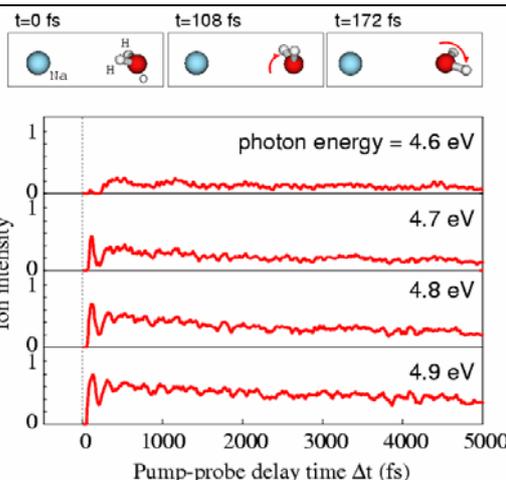
（構造と電子状態） 生体分子の溶媒和への興味から盛んに行われている H⁺や有機酸の研究では、振動スペクトル測定と量子化学計算の併用で、分子間の水素結合ネットワークが環になり、あるいは枝分かれしながら成長する様子が明らかにされた。

溶媒和金属は、溶解、腐食などの分子モデル構築を主目的として研究されている。この 15 年間に、Li, Na, Mg⁺, Ca⁺, Sr⁺の溶媒和クラスタの種々の電子スペクトルが測定された。量子化学計算はスペクトルのサイズ依存性の意味、すなわち金属が溶媒に溶ける際の電子的な変化を明らかにした。Na は溶媒に取り囲まれるだけで自発的にイオン化し、放たれた電子は溶媒に捕捉される。上図上段に Na(H₂O)₈ の不對電子雲を示す。Na は 4 個の水分子に囲まれて Na⁺ となり、さらに外側の 4 個の水分子が電子を捕らえた Na⁺(H₂O)₈(e⁻)状態となっている。

溶媒和金属多量体の研究は少なく、Na 二量体 (Na₂)でさえ最近である。Na₂ は二つの基底状態 Na 原子に解離する。Na⁺-Na⁻ イオンに分かれる状態のエネルギーは非常に高いが、ある程度の数の水和により基底状態で電荷分離した解離が起る。(Na₂(H₂O)_n)→Na⁻-Na⁺(H₂O)_n or Na⁺(H₂O)_{n1}-(e⁻)₂-(H₂O)_{n2}Na⁺。上図下段は、n=8 の生成物の電子雲を表す。中性基底状態、励起状態、イオン対状態のポテンシャル面が溶媒和数、構造の変化により複雑に（擬）交差し、電子波動関数の性質を入れ替える。溶媒和 Na₂⁻の光電子スペクトルに現れるその複雑さを解きほぐし、溶媒和原子と対応付けて金属溶解と溶媒和が引き起こす Na₂の電子状態変化の詳細を計算に基づき明らかにした研究が、ごく最近進展した。

(反応とダイナミクス) エネルギーと反応機構が主で、分岐比や速度の見積もりは少ない。それでも有機酸の励起状態水素移動での溶媒補助機構の解明など計算が活躍してきた。前項に関連する $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + (1/2)\text{H}_2$ は基本的反応だが、1つずつの原子と分子では起こらず、原子や分子の集合であることに本質がある。その理解は Na 冷却高速炉の安全対策に必須で社会的意義もある。実験は困難で計算主導の研究が進んでいる。

電子状態変化の大きい溶媒配向緩和や反応ダイナミクスを、第一原理動力学計算で扱う研究が増えている。右図は $\text{Na}^-(\text{H}_2\text{O})$ から光電子脱離し、 Δt fs (10^{-15} 秒)後に $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ を光イオン化する pump-probe 法のスペクトル ($\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})$ イオン強度) の Δt 依存性の計算結果である。理論計算は、4.7-4.9eV のイオン化光を使うと、 $\text{Na}-\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}-\text{OH}_2$ 、 $\text{Na}-\text{OH}_2 \rightarrow \text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ の構造緩和がスペクトルの 120fs と 200fs 付近の peak と dip として観測されると予想する。この研究は、理論計算が実験研究者に最新技術で挑戦すべき課題を提供する、先導研究の例である。



Na-H₂O 負イオンからの光電子脱離—光イオン化による Na⁺H₂O イオン強度の遅延時間依存性

(理論計算研究の意義と課題) 計算機やソフトウェアの性能に頼った計算も増え、実験の再現や構造だけではもはや先端研究ではない。化学結合や溶媒効果の理解を深め、概念や分子モデル構築に役立つ情報の提供が求められる。種々の分子物性や反応の溶媒効果に関するサイズ・溶媒種依存性には未解明課題が山積され、本質を引き出す計算が重要である。また少数多体系特有の性質が凝縮系にも一般化できるのか否かの検討には、さらに多数の溶媒を含む系の電子状態や振動状態の精密計算が出来なければならない。高速大規模計算法の開発は理論・計算化学の課題だが、それだけでは不十分である。分子の向きが異なる多種多数の異性体から重要なものを効率よく探索する手法開発などには、数理・情報科学からのアプローチも必要だろう。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - Na 冷却高速炉の安全対策に役立つ Na-水反応のシミュレーション
 - 水和生体分子の紫外光誘起反応に適用できる量子ダイナミクス法開発
 - 溶媒和電子状態の溶媒種、溶媒分子数依存性の理論構築
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 構造依存の電子状態を考慮した高速ダイナミクス法の開発と応用
 - 溶媒効果他のシミュレーションに基づくクラスターの特性を活用した反応設計

キーワード

溶液、電子状態、化学反応、ダイナミクス、シミュレーション

(執筆者: 橋本 健朗)