

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-1. 電子状態
小項目	1-1-11. 溶液内反応

概要（200字以内）

気相中における化学反応のみをターゲットとして来た量子化学計算に、溶媒和効果を取り入れる様々な方法が現在開発されつつある。溶液内反応は普遍的であり、その理論的解析の重要性は今後も増大していく。新しい方法の普及にとってプログラムパッケージの存在意義は大きく、その開発は重要な意味を持つ。しかし単にブラックボックスとして使われるべきではなく、その理論背景も共に普及・一般化することが強く望まれる。

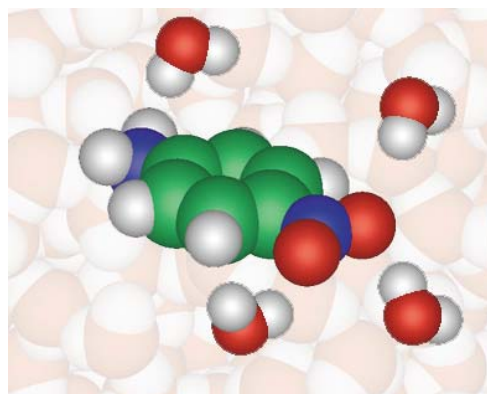


図 溶媒和した分子

現状と最前線

化学反応を調べる上で理論化学・量子化学の方法は今日最も信頼できる解析法の一つとなってきた。殊に昨今のコンピュータ環境の改善および高性能ソフトウェアの普及に伴い、今後もその重要性は益々増大するものと思われる。一方、化学反応は現実にはその大部分が溶液内で起こっている。従来、気相中すなわち孤立分子における化学反応のみをターゲットとして来た量子化学計算にも溶媒和効果を取り入れる様々な方法が開発されつつある。

極性溶媒は直感的にも溶媒和の影響が大きいと考えられ、連続誘電体モデルを量子化学計算に組み合わせた手法は 1970 年代初頭には登場している。このモデルでは注目する溶質分子を連続誘電体で取り囲み、両者の間の静電的相互作用を電子ハミルトニアンに加えることで溶媒和による影響を取り込む。実際には、溶質分子が入る空孔の形状や静電相互作用の取り扱いの厳密さによって更に細かく分類される。1981 年に Tomasi らによって提案された PCM (Polarizable Continuum Model) は、分子形状の空孔を用いて、静電相互作用を空孔表面上で離散化した上で厳密に取り扱う。連続誘電体の枠組みの中で最適な手法と見なされ、また代表的なプログラムパッケージソフト Gaussian に組み込まれたことで近年爆発的に普及した。計算手法上の技術的な問題点も解決されつつあり、最も簡便に溶媒和効果を取り扱える方法として、その絶対的な地位を確立しつつある。今後、従来の孤立分子系のための量子化学計算と同様に益々一般化し、ルーチンの計算を行うことが可能になるものと思われる。

しかしながら一方で、連続誘電体モデルでは溶媒が著しく粗視化されており、水素結合で代表される特定分子間の相互作用を取り扱うことが出来ない。そこで、溶媒分子を古典的な力場に基づくモデルとし、モンテカルロ法や分子動力学法を用いて様々な溶媒分子の配置・配向を発生させ、それらが作る静電場を溶質分子の電子状態に反映させる QM/MM 法が用いられ始めている。アイディアは極めて単純であるものの、量子化学計算を数十万から数千万回以上も繰り返す必要があり、実際の計算が行われるようになったのは比較的最近である。このため半経験的な量子化学計算を用いるなど計算機負荷を抑える傾向も未だに根強い。一方で QM/MM 法は酵素反応などの生体内反応や大規模分子種を取り扱うためにも用いられている。この場合は、反応活性部位を量子化学計算、周囲のタンパク質残基や配位子を力場計算で扱う。諸熊らによる ONIOM 法は前述の Gaussian に実装されたことで、その使用事例も近年飛躍的に増加している。しかしこれらの方法では残基や配位子を固定して取り扱う場合も多く、分子シミュレーションの方法との組み合わせは今後の課題として考えられる。凝縮系の系全体の電子波動関数を扱う Car-Parrinello 法も化学反応を扱いうる方法である。しかし QM/MM 法に比して計算機負荷が高く比較的小規模系しか扱えない事、原子価電子のみを主に平面波で記述する場合が多い事などが一因となり、広く化学反応の解析に用いられるには至っていない。もう一つの流れは QM/MM 法における分子シミュレーションを液体の積分方程式理論（液体論）で置き換える方法である。液体論は統計力学に基づいた解析的手法で溶媒の分布関数を求める。このために計算機負荷を大幅に縮小でき、高精度の量子化学計算との組み合わせも可能であり、極めて強力な方法である。既に RISM、MOZ、3D-RISM など様々な液体論との組み合わせ法が提案されている。プログラムパッケージも整備されつつあるが、液体論・統計力学に馴染みが薄い化学者も未だに多い。

溶液内反応は化学者の極めて普遍的な興味の対象であり、その理論的解析の重要性は今後も増大していくものと思われる。こうした手法の普及にとってプログラムパッケージの存在意義は大きく、基礎となる理論は勿論のこと、ユーザーインターフェイスも含めたソフトウェア開発は重要な意味を持つ。しかし単にブラックボックスとして使われるべきではない。ソフトウェアのみならず、その理論背景も共に普及・一般化することが強く望まれる。

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

計算機性能の向上と高精度ソフトウェアの普及による QM/MM 法などの一般化

多成分からなる溶液や超臨界状態やイオン液体など、より現実的で複雑な系における化学反応の解析手法の確立

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

量子化学のみならず統計力学をも含めた理論化学の発展・拡張、パラダイムシフトと一般化
 実際の実験における反応条件（熱力学条件、溶媒等）をも予測できる理論手法の確立

キーワード

PCM, QM/MM 法, RISM-SCF, 3D-RISM-SCF

(執筆者：佐藤 啓文)