量子化学による凝縮相の自由エネルギー計算法の開発と応用

研究代表者　石川　敦之
（理工学研究所　理工研が募集する次席研究員）

１．研究課題

原子や分子は、化学における最も基本的な構成要素であり、化学反応などをこれらの原子・分子のレベルから理解・予測することは物理化学の持つ大きな使命の１つである。このようなきわめて小さいスケールの現象を取り扱う場合、実験的手法と並び重要となるのが理論的手法である。そのうち、電子や原子核といった原子・分子の内部構造をも取り扱う量子化学が、化学および物理化学領域においては最も一般性の高い方法論といえる。

現在の量子化学計算では、これまでの多くの研究者の努力により、気相だけでなく液相にある原子・分子も取り扱う方法論がある程度確立されてきている。そのうち、熱力学量を算出する場合に理想気体モデル(ideal gas model, IGM)に基づき熱力学量を算出する取り扱いが広く行われている。しかし、気相中とは異なり凝縮相では分子の運動が制限されていることから、IGM をそのまま用いると凝縮相分子のエントロピーを過大評価することになる。このことは、Gibbs エネルギーの定量性を大きく損なうことにつながり、凝縮相の熱力学量計算において量子化学は大きな問題点を抱えていた。

本課題は、この点を解決するために我々が考案した新しい理論的手法「調和溶媒和モデル(Harmonic solvation model：HSM)」を利用し、凝縮系に対する量子化学計算をどの程度改善できるか、などの疑問を明らかにするため、様々な応用的研究を行うことを目的としている。

２．主な研究成果

２－１　調和溶媒和モデルを用いた標準水素電極電位の量子化学計算

電気化学における最も重要な化合物の物性の１つとして、酸化還元電位を挙げることができる。この酸化還元電位の測定では通常参照電極を必要とし、参照電極の絶対的な酸化還元電位を実験から定めることは大変難しい。最も広く用いられる参照電極の１つである標準水素電極(standard hydrogen electrode：SHE)についてもこの事情は成り立つが、絶対的な電極電位は以下の量を定めることができれば定めることができる。

$$\Delta G(\mathrm{SHE}) = \Delta G^{\circ}_{\mathrm{ion}}(\mathrm{H}) + \Delta G^{\circ}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{H_2}) + \Delta G^{\circ}_{\mathrm{hyd}}(\mathrm{H^+}) + \chi^{\mathrm{aq}}$$

ここで、$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{ion}}(\mathrm{H})$，$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{atom}}(\mathrm{H_2})$，$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{hyd}}(\mathrm{H^+})$はそれぞれ H 原子のイオン化エネルギー、$H_2$の原子化エネルギー、$H^+$の溶媒和 Gibbs エネルギーであり$\chi^{\mathrm{aq}}$は水の表面ポテンシャルである。このうち$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{hyd}}(\mathrm{H^+})$の決定が実験的に最も難しく、通常理論計算が用いられる。本課題では、近年我々が開発を進めている凝縮系に対する新しい計算手法である調和溶媒和モデル(Harmonic solvation model: HSM)を上記の問題に適用した。

プロトンは水溶媒中では通常 H_3O^+の形で存在し、かつ周囲の水分子から水和を受けるため水溶媒を含めたモデルを用いることが適当である。ここでは、図１のような $H_3O^+(H_2O)_n$ クラスターに対して量子化学計算を行った。電子エネルギーの計算には CCSD 法と CCSD(T)法の計算結果を完全基底まで補外した結果を用い、溶媒和エンタルピー、エントロピーの計算に HSM 法を用いた。過去の計算との比較のため、一般に用いられる理想気体モデル(Ideal gas model：IGM)と、溶媒和エントロピーの計算法の一種として知られている solvent accessible surface(SAS)法の計算も行った。

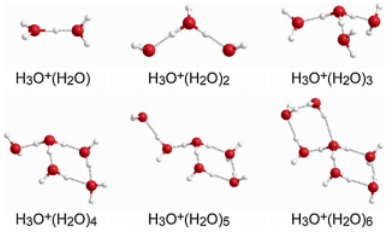

図 1. $H_3O^+(H_2O)_n$ クラスターの構造

図 2 に、溶媒和 Gibbs エネルギーのエントロピー部分($T\Delta S_{hyd}$)と水和水の個数（n)との関係を示す。ここから明らかなように、SAS 法と HSM 法は実験的な溶媒和エントロピーを再現するが IGM 法では溶媒和エントロピーを過大評価してしまう。このことから、HSM 法は溶媒和エントロピーを正しく与えるとされている SAS 法と同等のパフォーマンスを示すことがわかる。

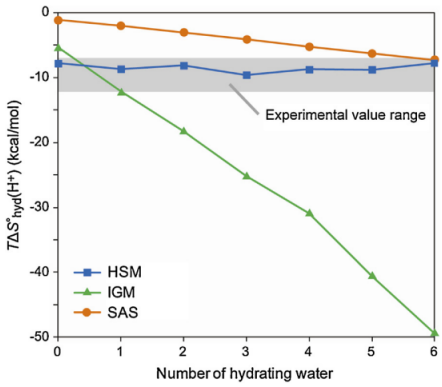

図 2. 溶媒和 Gibbs エネルギーのエントロピー部分と水和水の個数(n)との関係

表１には、HSM 法を用いて計算した溶媒和 Gibbs エネルギーとそのエンタルピー、エントロピー部分、さらに SHE を示す。ここから、水和水が多くなると実験値に近いとなることがわかる。また、SHE とそのエンタルピー・エントロピーの寄与を双方とも同時に正しく計算できた例としては初めての結果といえる。

表１．溶媒和 Gibbs エネルギーとそのエンタルピー(ΔH_{hyd}^o)・エントロピー($T\Delta S_{hyd}^o$)部分、SHE の計算結果

Molecule	$\Delta H_{hyd}^o(H^+)$ (kcal/mol)	$T\Delta S_{hyd}^o(H^+)$ (kcal/mol)	$\Delta G_{hyd}^o(H^+)$ (kcal/mol)	SHE (V)
H_3O^+	−241.79	−7.82	−233.97	5.72
$H_3O^+(H_2O)$	−257.62	−8.68	−248.94	5.07
$H_3O^+(H_2O)_2$	−265.38	−8.16	−257.22	4.71
$H_3O^+(H_2O)_3$	−271.74	−9.59	−262.15	4.50
$H_3O^+(H_2O)_4$	−274.41	−8.77	−265.64	4.35
$H_3O^+(H_2O)_5$	−275.66	−8.78	−266.88	4.29
$H_3O^+(H_2O)_6$	−275.65	−7.77	−267.88	4.25
Experimental [a)]	−271.6 ~ −275.3	−7.3 ~ −11.9	−263.1 ~ −265.9	4.28 ~ 4.29

a) M. D. Tissandier, K. A. Cowen, W. Y. Feng, E. Gundlach, *et al*, *J. Phys. Chem. A*, **102**, (1998) 7787; A. A. Isse, A. Gennaro, *J. Phys. Chem. B*, **114**, (2010) 7894; W. A. Donald, E. R. Williams, *J. Phys. Chem. B*, **114**, (2010) 13189.

２－２　調和溶媒和モデルを用いた気体分子の溶解度の量子化学計算

気体分子の溶解度は、有機化学・無機化学における重要な物性のみならず、有害物質の分散などを図る指標として環境化学の分野でも重要視されている。しかし、気体分子の溶解度は実験条件に大きく左右され高精度な測定が難しいことから、理論計算は有力なアプローチの１つである。その中で、量子化学を利用する手法は一般性が高いことが利点であるが、既存のアプローチは凝縮相の熱力学量（エンタルピー・エントロピー・自由エネルギー）の算出において大きな問題を抱えており、気液平衡系を取り扱うことは困難であった。HSM 法は凝縮相のエンタルピー・エントロピー項を高精度に求めることが可能とであり、この方法を用いて量子力学計算から気体分子の溶解度を高精度に算出することが可能になるものと期待できる。

図３に、IGM および HSM による 25 分子の(A) 溶媒和エンタルピー、(B) 溶媒和エントロピーの寄与、(C) 溶媒和 Gibbs エネルギーを示す。HSM はエンタルピー、Gibbs エネルギーについて IGM を改善し、とくにエントロピー部分について著しい改善をもたらすことがわかる。

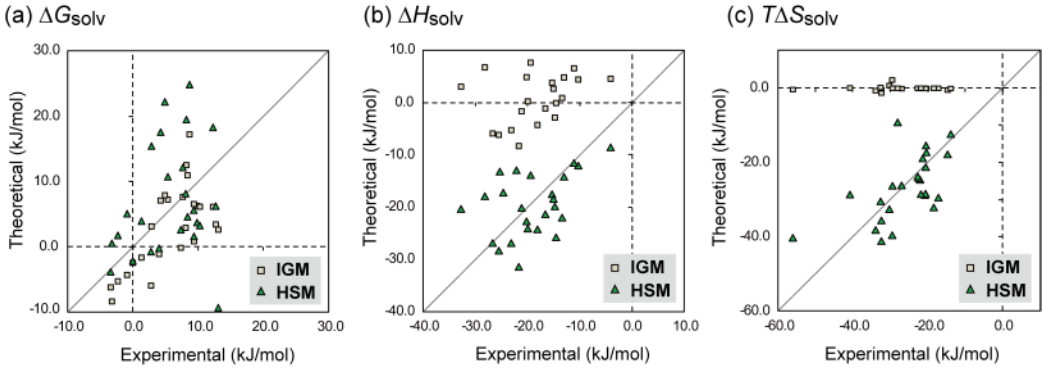

図３. (A) 溶解 Gibbs エネルギー (ΔG_{solv}), (B) 溶解エンタルピー (ΔH_{solv}), (C) 溶解エントロピー成分 ($T\Delta S_{solv}$) の実験値と計算値(IGM 法と HSM 法)の比較。

さらに、図４に Henry 定数の温度依存性(相対値)を示す。IGM では温度依存性を全く記述できていないが、HSM により温度依存性を正しく表現できていることが解る。

以上の結果から、HSM の利用により量子化学計算でも気体の溶解度を高精度に計算できることが明らかとなった。また、溶媒和エントロピーを正しく算出できることから溶解度の温度依存性についても正しく表現できることが示された。

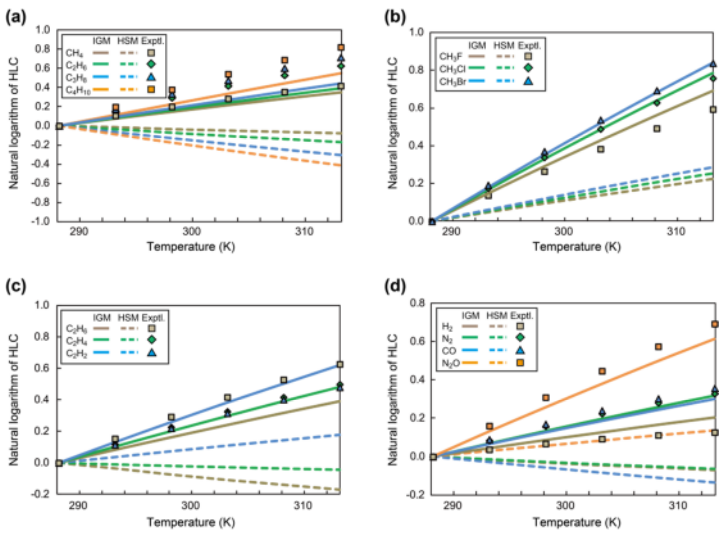

図４. IGM 法と HSM 法による Henry 定数の温度依存性。(a) アルカン類、(b) ハロアルカン類、(c) C_2-炭化水素類、(d) 小分子類

３． 共同研究者

中井　浩巳（先進理工　化学・生命科学科　教授）

４． 研究業績

4.1 学術論文

- "Quantum Chemical Approach for Condensed-Phase Thermochemistry (III): Accurate Evaluation of Proton Hydration Energy and Standard Hydrogen Electrode Potential"
  A. Ishikawa, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **650**, 159 (2016)
- "Theoretical Analysis of the Oxidation Potentials of Organic Electrolyte Solvents"
  M. Okoshi, A. Ishikawa, Y. Kawamura, and H. Nakai, *ECS Electrochem. Lett.*, **4**, A103 (2015)

4.2 総説・著書

なし

4.3 招待講演

- 石川　敦之、「理論計算は触媒設計にどのように役立つか？：原理とケーススタディ」、石油学会 JPIJS 関東地区討論会 2015 年 11 月 26 日
- 石川敦之、「金属ナノ粒子による CO 酸化反応に関する理論的研究 ：CO 被覆率及び担体効果の検討」、分子研研究会「触媒の分子科学 : 理論と実験のインタープレイ最前線」 2016 年 3 月 9 日

4.4 受賞・表彰

なし

4.5 学会および社会的活動

- 石川敦之、中井浩巳, "Entropy barrier in potential energy curve: a quantum chemical study",日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日
- 石川敦之、出牛史子、中井浩巳、「金属ナノ粒子による CO 酸化反応に関する理論的研究:CO 被覆率及び担体効果に関する検討」、第 117 回 触媒討論会、2016 年 3 月 21 日
- Atsushi Ishikawa, Hiromi Nakai, "Quantum chemistry calculation for condensed-phase free energy: application to chemical reactions in solution"
- The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 15 日
- 石川敦之、鎌田将宏、中井浩巳、「量子化学計算による気体の溶解度：調和溶媒和モデルによる検討」、第 9 回分子科学討論会、2015 年 9 月 16 日
- Atsushi Ishikawa, Hiromi Nakai, "Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry：a harmonic solvation model"
- Satellite Symposium of ICQC 2015 "Novel computational methods for quantitative electronic structure calculations" , 2015 年 6 月 16 日
- 石川 敦之、鎌田 将宏、中井 浩巳、「量子化学計算による気体分子の溶解度：調和溶媒和モデルによる検討」、日本コンピュータ化学会 2015 春季年会、2015 年 5 月 28 日

５． 研究活動の課題と展望

以上のように、本研究では凝縮系における新しい熱力学量の算出法である HSM を (1)水素の標準電極電位の決定、(2)気体の溶解度の決定、という２つの分野(電気化学および基礎物理化学)における重要な課題に対して応用した。この手法を用いることで、既存の量子化学計算手法に含まれていた熱力学量の誤差を大きく改善することができ、実験的な傾向を再現・説明することが可能となった。今後は、この手法をさらに広い課題に応用するとともに、一般に広く用いられている量子化学計算パッケージに実装することで多くの研究者が本手法を利用できるような環境を整えたい。