



Title	Development of Semi-Empirical M.O. Calculation Incorporating Solvent Effect : MOMGB
Author(s)	Harada, Makoto
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3151047
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	原 田 誠 ^{はら だ まこと}
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 1 4 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 10 年 9 月 30 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科 無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Development of Semi-Empirical M.O. Calculation Incorporating Solvent Effect: MOMGB. (溶媒効果を取り込んだ半経験的分子軌道計算法 MOMGB の開発)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 渡 會 仁 (副査) 教 授 山 口 兆 教 授 大 野 健 助 教 授 渡 辺 巖

論 文 内 容 の 要 旨

【序論】

近年、コンピュータの目覚ましい発達に伴い、複雑で膨大な計算が可能になり、計算化学者に限らず多くの化学者がコンピュータを使ったシミュレーション計算を研究に取り入れるようになってきた。溶液化学分野においても MD 法や MC 法などを用いて溶液内での挙動について理論計算が行われるようになった。しかしながら、溶媒和自由エネルギーなどを微視的な溶媒和構造を考慮し厳密に理論計算することは溶液内に存在する分子がアボガドロ数オーダーであるために未だに困難であった。

本研究では、溶液を誘電率 $\epsilon (= \epsilon_0 \epsilon_r)$ を持った連続媒体モデルとみなす Born モデルを一般化した Generalized Born (GB) モデルを利用した。GB モデルにはいくつかの矛盾点があるため、これを詳細に検討し修正を加えた Modified GB (MGB) モデルを考案した。この MGB モデルを半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC に組み込んだ MOMGB を作成し、このプログラムを用いて溶媒和に関する種々の検討を行った。

【理論】

MOPAC に組み込む MGB 式は以下のとおりである：

$$\Delta G_s^{\text{MGB}} = -\alpha(1 - \epsilon_r^{-1}) \sum_i^N \left[\frac{q_i^2}{2L_i} + \sum_{j < i}^N \frac{q_i q_j}{L_{ij}} \right]$$

ここで、 L_i は i 原子の MGB 半径、 L_{ij} はこの半径を用いて Ohno-Klopman の近似により決定した：

$$L_{ij} = \sqrt{R_{ij}^2 + \frac{1}{4}(L_i + L_j)^2}$$

R_{ij} は i - j 原子中心間距離である。

GB 式では i 原子の半径は van der Waals 半径など、原子そのものの半径を用いていたがこの場合、原子のすぐ周囲に連続媒体が存在することになり、結果として分子内部に連続媒体が浸入していることになる。そこで MGB 式では溶質分子外部に連続媒体が存在するような MGB 半径を考案し、次のようにして決定した。(Fig. 1)

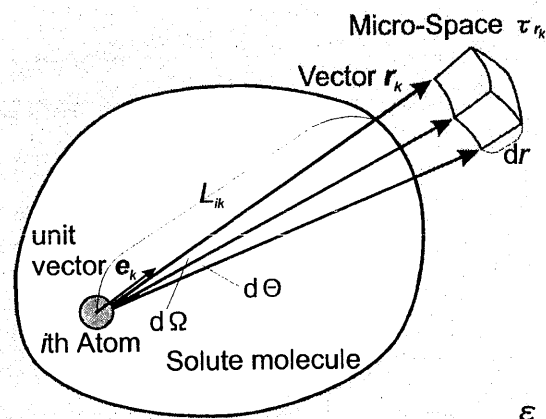


Fig. 1. Definition of MGB radius.

i 原子中心から e_k 方向の連続媒体までの距離を L_{ik} とし、全方向に渡って積分する代わりに n 等分して計算したのから MGB 式に用いる MGB 半径を見積もった：

$$L_i = \left(\frac{1}{n} \sum_k \frac{1}{L_{ik}} \right)^{-1}$$

ここでは全空間を80等分して計算した。この MGB 半径を用いた MGB 式を MOPAC-PM3 法の Fock 項に組み込み、SCF 過程で溶媒和の影響が考慮されるようにした。この際、Fock 項に溶媒和の影響を組み入れたため、分子軌道計算の構造最適化の際には溶媒中での最適化構造が得られることになる。このプログラムは MOMGB と呼んでいる。

【溶媒和自由エネルギー，溶媒中での外部イオン化ポテンシャルの計算】

溶媒和自由エネルギー ΔG_s は真空中の溶質分子を溶媒中へ移行させる際のエネルギー変化であるので、MOMGB によって計算された溶媒中での全エネルギー $E_{\text{total}}^{\text{MGB}}$ と MOPAC-PM3 により計算された真空中の全エネルギー $E_{\text{total}}^{\text{PM3}}$ の差になる：

$$\Delta G_s^{\text{MGB}} = E_{\text{total}}^{\text{MGB}} - E_{\text{total}}^{\text{PM3}}$$

この実測値はイオン化ポテンシャルと溶媒中での酸化電位より見積もった：

$$-\Delta G_s^{\text{expt}} = E_{\text{ox}} + 4.5 \text{ eV} - I_p$$

また、溶媒中での外部イオン化ポテンシャル E_i は溶媒中の溶質から電子をひとつ、真空中にたたき出すときのエネルギーに当たるので、

$$E_i^{\text{MGB}} = E_{\text{total}}^{\text{MGB}}(q=0, \epsilon_r) - E_{\text{total}}^{\text{MGB}}(q=1, \epsilon_{\text{op}})$$

ここで ϵ_r は比誘電率、 ϵ_{op} は光学的誘電率である。この場合には、電荷 0 で最適化された構造を固定して溶質の構造を変えないようにして電荷 +1 の計算を行った。この値は光電子放射分光法 (PEES) を用いて測定されたものである。

①アセトニトリル中での多環芳香族炭化水素 (PAH) カチオン

多環芳香族炭化水素カチオンの溶媒和自由エネルギーの計算結果を Fig. 2 に示す。用いた MOPAC-PM3 法は10%程度の計算誤差を持つのでこの誤差範囲内で PAH カチオンの溶媒和自由エネルギーが予測できている。

また、アセトニトリル中での外部イオン化ポテンシャルについても実測値をよく表現しているが (Fig. 3)、2種類のグループに分かれているようにも見える。しかしながら、溶媒和自由エネルギーと同様に10%程度の誤差程度であり、この違いが何に起因するのか明確な結論は得ていない。

②水中，アルコール中でのアルコキシドイオン

アルコキシドイオンはプロトン性溶媒との間で強い水素結合を作るモノアニオンである。

よって、単に連続媒体モデルでアルコキシドイオンを計算するのではなく、溶媒分子を溶質イオンに配位させた溶質クラスターを作って MOMGB により計算した (Fig. 4)。配位させる水分子数を 0-3 と変えて計算したところ、3つ

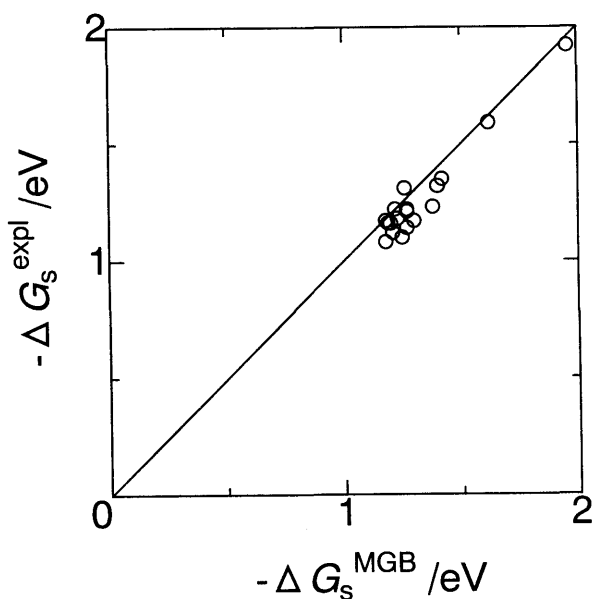


Fig. 2. Correlation of solvation free energies calculated by MOMGB ΔG_s^{MGB} with experimental ones ΔG_s^{expl} for PAH cations in acetonitrile.

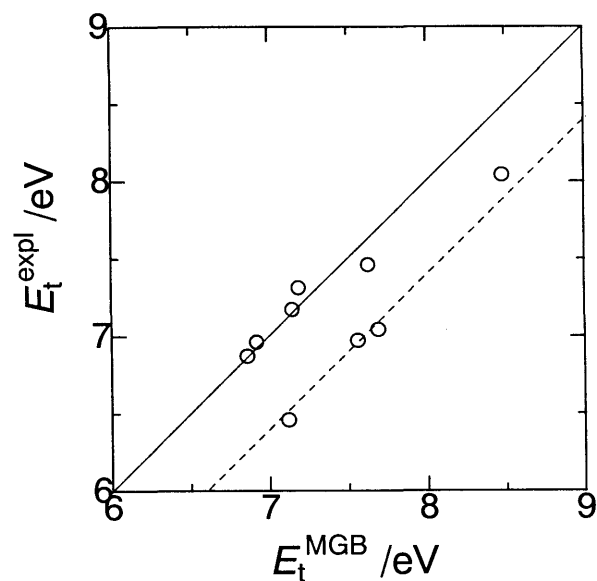


Fig. 3. Correlation of the ionization potentials in acetonitrile calculated by MOMGB with experimental ones for PAH cations.

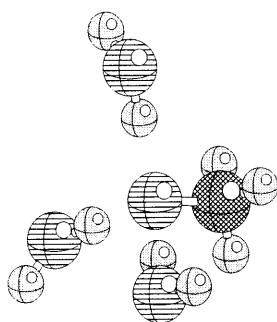


Fig. 4. The cluster of methoxide anion with 3 coordinated water molecules.

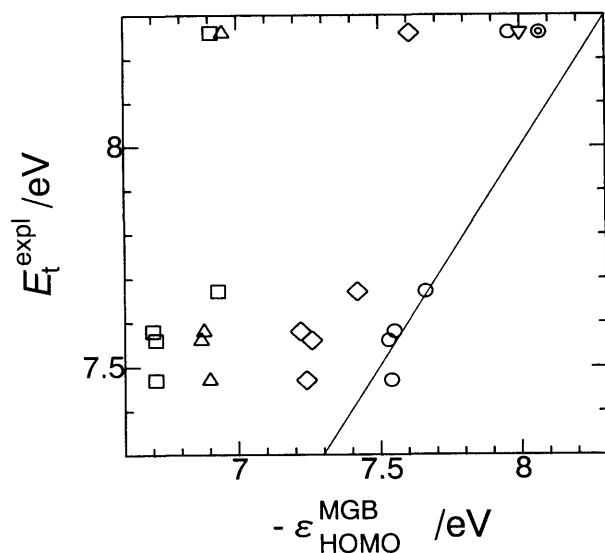
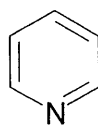


Fig. 5. Correlation of the ionization potentials calculated by MOMGB with experimental values for alkoxide anion in water. The number of coordinated water; 0(\square), 1(\triangle), 2(\diamond), 3(\circ), 4(∇), 13(\odot).

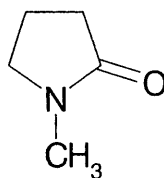
配位させた場合には実測値をよく再現するようになった (Fig. 5)。さらに配位数を増やしたがあまり顕著な変化はなかった。水中のアルコキシドイオンの外部イオン化ポテンシャルは $-O^-$ 位の環境に強く依存していることが分かった。また、強い溶質-溶媒間相互作用がある場合にはこのような溶媒分子を含めた溶質クラスターを考えると実験値を再現できることが分かった。

TABLE 1. The dielectric constant of various solvents.

solvents.	
Solvent	ϵ_r
H ₂ O	78.30
MeOH	32.66
EtOH	24.55
PrOH	20.45
NM	35.87
Py	12.91
NMP	32.20



Py



NMP

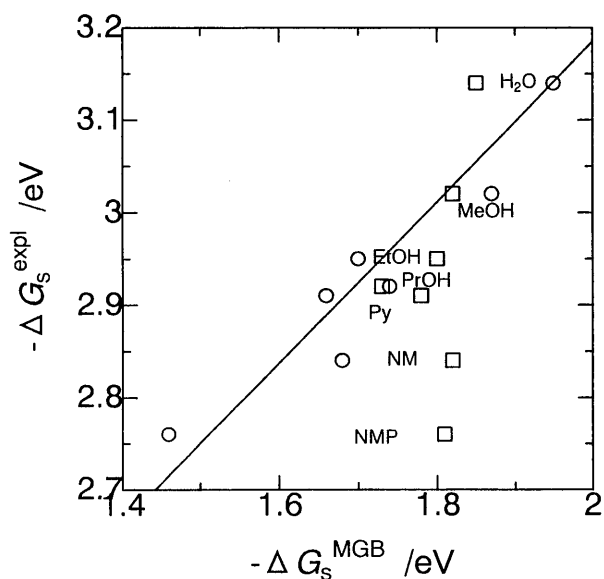


Fig. 7. Correlation of the solvation free energies calculated by MOMGB using the cluster (○) and the bromide anion only (□) with the experimental ones for bromide anion in various solvents.

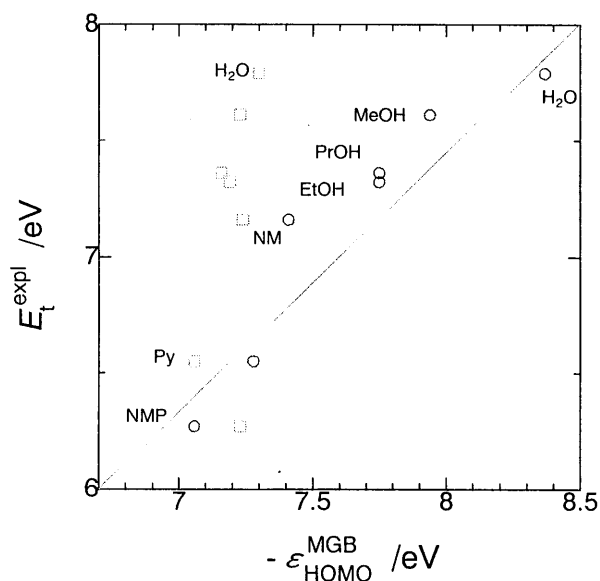


Fig. 8. Correlation of the ionization potentials calculated by MOMGB using the cluster (○) and the bromide anion only (□) with the experimental ones for bromide anion in various solvents.

③種々の溶媒中での臭化物イオン

臭化物イオンはアルコキシドイオンに見られるような強い溶質-溶媒間相互作用はない。しかしながら、TABLE 1に見られるようなプロトン性溶媒と非プロトン性溶媒では臭化物イオンに対する溶媒和の寄与が大きく異なるにもかかわらず、単純な連続媒体モデルで計算すると ϵ_r が似ているものはほぼ同じ溶媒和自由エネルギーを算出することになる。これはアルコキシドイオンの場合とは異なり、 ϵ_r により過剰に見積もり過ぎているためである。臭化物イオンもアルコキシドイオンの場合と同様に、溶媒分子を臭化物イオン周囲に配置した溶質クラスターを用いて計算を行ったところ、Fig. 7-8 のようになった。アルコキシドイオンの場合、水素結合のように連続媒体モデルでは考慮できない特異な溶質-溶媒間相互作用をクラスターにより見積もったが、臭化物イオンのクラスターの場合には、 ϵ_r による相互作用の見積もりが NMP のように過剰である場合には減少する方向へ、水のように相互作用が十分考慮されていない

場合には増加する方向へ変化している。このことから、溶媒を含めた溶質クラスターを用いて MOMGB により計算を行うと比誘電率だけでは表現できない溶質-溶媒間相互作用を見積もることができるということが明らかになった。 Br^- の水から他の溶媒への溶媒間移行エネルギー $-\Delta G_{\text{tr}}$ は各溶媒での溶媒和自由エネルギーの差に対応している：

$$-\Delta G_{\text{tr}} = -\Delta G_{\text{s}}(\text{solvent}) + \Delta G_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$$

ΔG_{tr} は TABLE 2 のようになる。

TABLE 2. Transfer free energies from aqueous to non-aqueous solvent based on the solvation free energies of bromide anion in various solvents.

Solvent	$-\Delta G_{\text{tr}}^{\text{MGB}}/\text{eV}$	$-\Delta G_{\text{tr}}^{\text{expl}}/\text{eV}$
H ₂ O	0	0
MeOH	0.08	0.12
EtOH	0.25	0.19
PrOH	0.29	0.23
NM	0.27	0.30
Py	0.21	0.22
NMP	0.49	0.38

実測値と MOMGB による計算値を比較するとよく一致しているのが分かる。これは溶媒が異なる場合でも MOMGB が相対的によい値を予言しているということを表していることになる。

【結論】

連続媒体モデルを MOPAC-PM3 に適用した MOMGB を開発し、溶媒和自由エネルギーや溶媒中でのイオン化ポテンシャルを計算したところ、MOMGB は実測値をよく再現できた。また、連続媒体だけでは溶質-溶媒間相互作用が十分に表現できない場合には溶媒分子を溶質分子に配位させた溶質クラスターを用いることによって実測値を再現できることが分かった。

論文審査の結果の要旨

イオンの溶媒和自由エネルギーの計算は、溶液化学の基本的課題の一つである。原田 誠君は、Born 式におけるイオンと媒体との距離の表式を再検討し、Born 式の一般化を行い、この一般式を半経験的分子軌道計算法に組み入れて、イオンの溶媒和エネルギーの新しい計算プログラムを開発した。そして、この計算方法により、幾つかの溶媒和自由エネルギーおよびイオン化ポテンシャルの実測値がよく再現できることを示した。よって、本論文は、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。