

第7講: 計算化学入門(その1)

(担当: 生物繊維学分野 異 大輔)

1. ボーダレスの時代

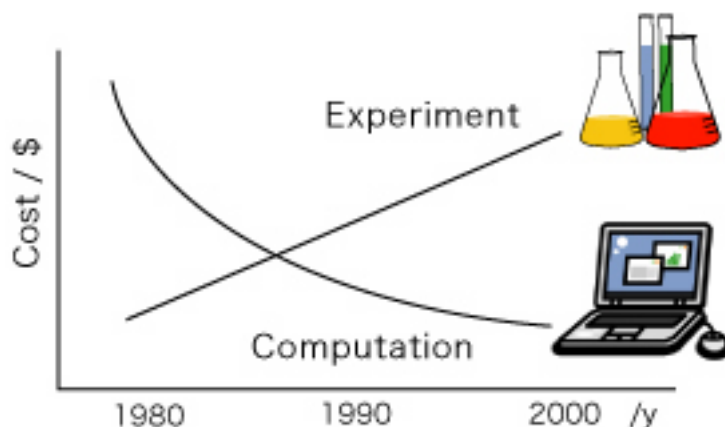
人が自然を理解しようとする欲求はとどまるところを知らず、自然科学における研究分野はますます高度化し、かつ細分化されていくように思われる。ある分野の最先端の研究に従事しようとすると、そのごく周辺だけでも膨大な数の研究があり、これらをフォローするだけでもたいへんな時間を要する。こうなると、もう研究することなんて無くなってしまったのではないか、という気にさえなる。しかし、このような時代であるからこそ、他の分野との境界領域に興味のある研究課題が残されていることも事実である。じつは、上記の下線部の言葉は、ニュートンの時代以来つねに言われ続けてきた言葉であり、そのたびに先人たちは**異分野あるいは境界領域の分野にも目を向けること**で偉大な発見を成し遂げてきた(例: アインシュタインは重力の理論に幾何学を導入した etc)。

我々の分野に目を向けてみよう。森林科学科では講義や実習の内容を物理系、生物系、化学系、総合系などと分けているが、これはあくまで便宜的であって、森林あるいは林産物のような複雑な対象を論じる場合はとくに“〇〇系”の垣根を越えることが必要であるように思う。そういう意味で、この「コンピュータ利用と森林科学」は、“コンピュータ”を共通語としてさまざまな分野の研究に触れることができる貴重な存在であるかもしれない。本講では、化学の分野におけるコンピュータ利用について語ることにしよう。

2. 化学とコンピュータ

ごく最近まで、化学の研究は「白衣を着てフラスコを手にし、実験する」というイメージであった。現在も、実験が化学において重要であることは言うまでもない。化学とコンピュータはどうしてもつながりにくい印象をうける。しかし、冒頭の文章を読んでいただいた皆さんはもう気が付いたはずだ。「化学とコンピュータという一見かけ離れた存在を結びつけることこそが化学という学問を大きく発展させる！」

化学は物質の構造や性質を研究する学問である、と言われる。物質がある性質を示すのはその物質の構造に由来するのであって、そういう意味では化学における構造と性質は分けて考えることのできない表裏一体^②の概念である。化学で扱う原子や分子の構造を知るには、X線回折などをはじめとした回折的手法および NMR や赤外分



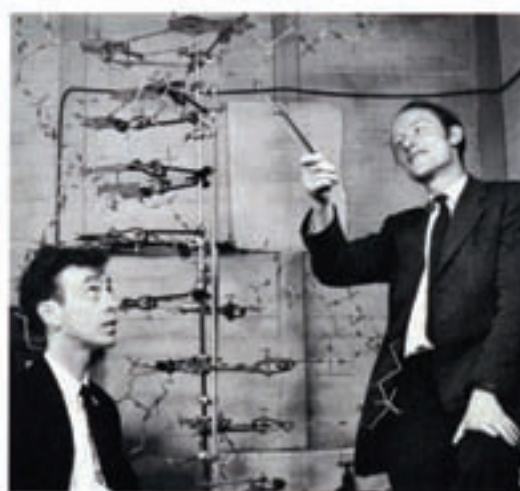
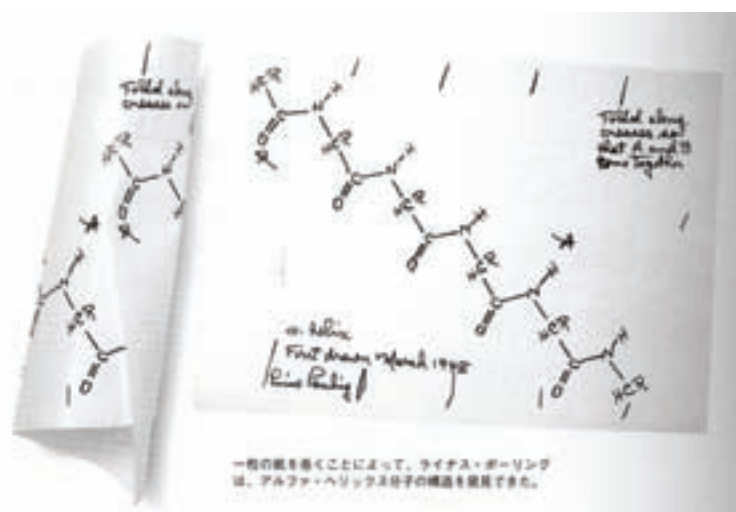
IBM Almaden Research Lab. estimate

光などの分光学的手法を用いる。しかし、このような実験的手法だけで構造が決定されるケースはまれであり、通常は実験で得られた結果に理論的考察を加えることによって構造が決定される(理論が先で実験が後の場合もある)。この実験と理論をつなぐ際、現在ではコンピュータが大きな役割を担っている。**計算化学**と呼ばれる領域だ。コンピュータの普及・高速化に伴って、計算化学は化学におけるさまざまな学問領域に多大な影響を与えるようになってきている。10 年前には大型コンピュータを使わなければできなかった計算が、今はパーソナルコンピュータで可能なのだ。

こういうわけで、化学ほどコンピュータを利用することがふさわしい分野は他にない(と、私は思っている)。例を挙げよう。化学の対象は膨大な数の粒子集合体である。フラスコの中の少しばかりの液体も、実はアボガドロ数ほどの分子からなっている。たくさんの分子の挙動をシミュレーションにより追跡し、マクロな系の現象を予測することができる。また、分子の構造や化学反応性などの性質を知るためには分子の中の電子の振る舞いを知ることが不可欠である。電子の状態は量子力学によって記述され、したがって分子の構造や反応性を理解するためには波動方程式を解かなければならない。この種の計算は、計算量が膨大なため、コンピュータの利用によって初めて可能になったのである。

3. 分子のモデリング

前節でも述べたように、物質の性質を知るには、まず分子の構造を知ることが最も基本的かつ重要な課題である。それにはまず、分子をモデリングすることが必要だ。タンパク質の α ヘリックス構造を発見したポーリングや DNA の二重らせん構造を発見したワトソンとクリックも、構造の決定にはモデルを用いている。



ジェームス・ワトソンとフランシス・クリック (Francis Crick)。ケンブリッジのキャベンディッシュ研究所のDNAの分子模型のかたわらで。

(ウルフ・ラーショー 編、津金・レイニウス・豊子 訳、ノーベル賞の百年:創造性の素顔、p. 114(左);p. 159(右)、(2002)、ユニバーサル・アカデミー・プレス)

彼らの用いたモデルは、写真に見られるようにたいへん単純なものであるが、コンピュータを用いれば複雑な分子も簡単かつ美しくモデリングできる。モデリングの結果、目に見えない世界の映像化が可能になり、さまざまな現象の予測ができるようになるのである。

分子モデリングのためのソフトウェアはさまざまな種類のものが市販されている(フリーウェアもある)が、使い方は本質的には同じである。代表的なソフトウェアを以下に紹介する。

MOLDA

世界的にも有名な **Made in Japan** のフリーソフト。これほど素晴らしいソフトウェアが無料で入手できるのは感激である。ホームページ (<http://www.molda.org/>) からダウンロードできるので、ぜひ試されることをお勧めする。

Chem 3D

Cambridgesoft から市販されている多機能モデリングソフト。化学系研究室のコンピュータには必ずと言ってよいほどインストールされている。各種計算化学のソフトが組み込まれている。

WinMOPAC

MOPAC はもともと分子軌道計算(後述)を行うプログラムであったが、富士通(株)によってこれに Windows GUI が組み込まれたので、モデリングソフトとしても使うことができる。次のホームページから試用版を無料でダウンロードすることができる。<http://software.fujitsu.com/jp/winmopac/>

4. WinMOPAC の起動とモデリングの実行

それでは、実際にコンピュータを用いてモデリングを行ってみよう！今回は、分子軌道計算も行うことから、上記 WinMOPAC を用いることにする。実習用のコンピュータには既に必要なソフトウェアがインストールされている。各自で個人のコンピュータにインストールして用いる場合は、上記 URL よりファイル(winmo35t.exe)をダウンロードし、インストーラの指示に従ってインストールすればよい。

今回は、セルロースの溶媒としても知られている *N,N*-ジメチルアセトアミドの構造をモデリングしてみよう。WinMOPAC を立ち上げた後、左上の[New]アイコンを選択すると分子モデルを作成するのに必要なアイコンが現れる。



まず、分子構築用ツールアイコン(図中の楕円で囲った部分)の[Set atom]アイコンを選択し、作成したい分子に含まれる原子をひとつ選択する。今の場合は *N,N*-ジメチルアセトアミドであるの

で、右図のように炭素原子を選択することにする。モデリングにあたっては原子をつなぐ順番は任意であり、どのような順番で作成してもかまわない。

はじめに、カルボニル基の部分を作成してみよう。sp²(1H)アイコンを選択し、キャンバス上でクリックすると右図 A のようなモデルが現れる。ここで、カッコ内の 1H は、sp² 軌道の原子に水素原子が 1 つ結合したものを生成することを意味している。

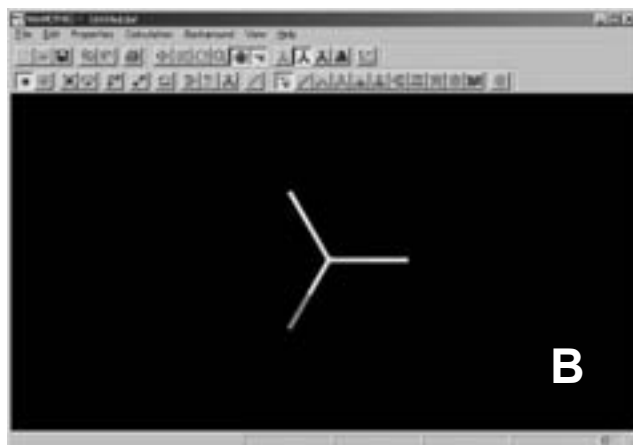
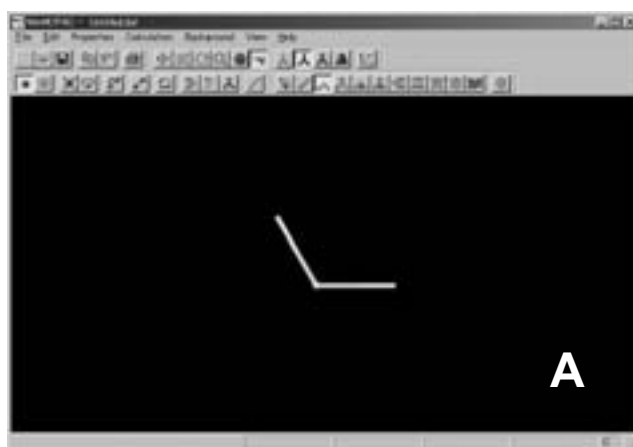
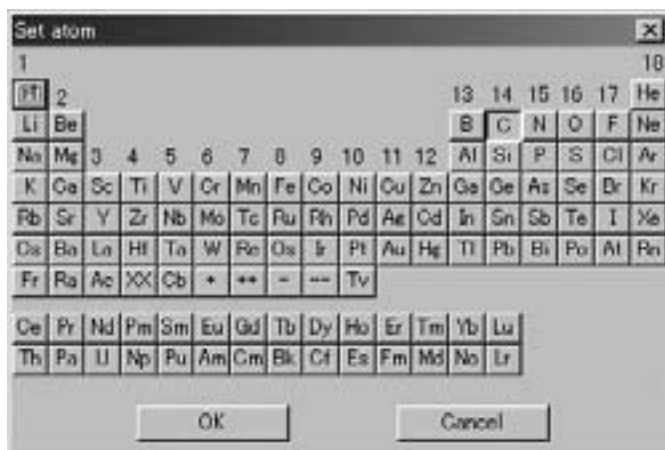
次に、[Set atom]アイコンで酸素原子を選択した後、[Draw bond]アイコン(鉛筆の絵)を選択し、キャンバス上の炭素原子の上でドラッグする。これで右図 B のようにホルムアルデヒド(HCHO)が完成したはずである。

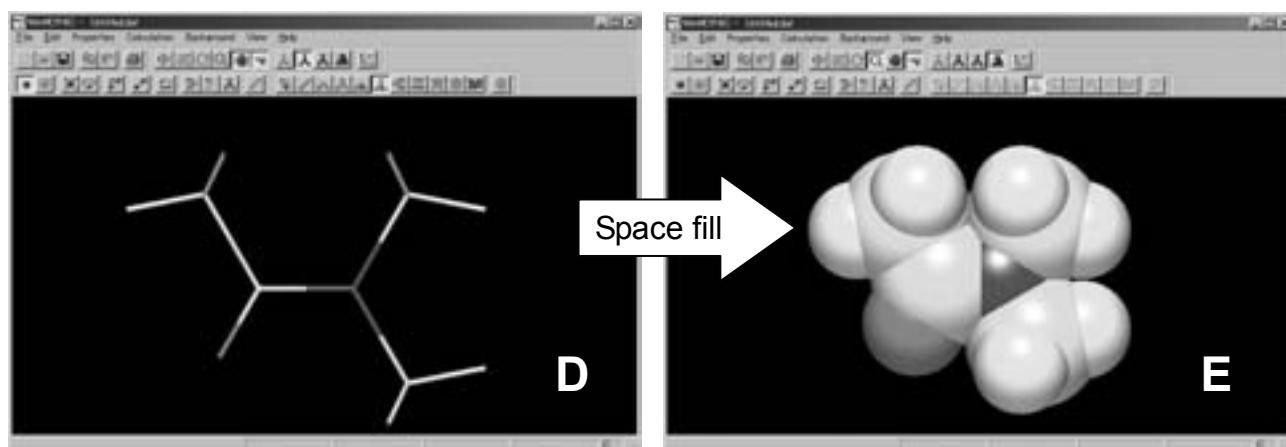
ここでさらに[Set atom]アイコンで窒素原子を選択した後 sp²(2H)アイコンを選択し、キャンバス上の水素原子(2つあるうちのいずれか一方)の上でクリックする。これでホルムアミド(NH₂CHO)の完成である(右図 C)。

最後に、また[Set atom]アイコンで炭素原子を選択した後 sp³(3H)アイコンを選択し、キャンバス上の 3 つの水素原子すべての上でクリックする。水素原子がすべてメチル基で置換され、N,N-ジメチルアセトアミドが完成する(次頁図 D)。

分子構築用ツールアイコンの上の段は分子表示ツールアイコンであり、たとえば[Spacefill]アイコンをクリックすると、次頁図 E のようにスペースフィリングモデルで表示することができる。また、[Rotation]アイコンをクリックすると、作成したモデルを回転できる。

左下段のツールは分子編集ツールで、分子を追加あるいは削除したり、分子の結合距離を表示したりすることができる。





5. 計算化学とは

モデリングした分子に対して計算を行うと、分子の特性についてさまざまな情報を得ることができる。ここでは、計算化学に用いられる代表的な手法について述べることにしよう。

5.1 分子力学法 (Molecular Mechanics)

電子の運動をあらわに考慮することなく(つまり古典力学的に)、分子内における原子核の位置の関数として分子のエネルギーを記述する方法である。実際の計算においては、平衡状態にある分子のポテンシャルエネルギー(E)を式(1)のような数種類の相互作用項の和と考える。式(1)の第1項は直接結合している原子対、第2項は結合2本を介してつながっている原子対…という具合で、最後の項は非結合相互作用(ここではファンデルワールス力)を表している。このポテンシャル関数の集まりを**分子力場**といい、実験的に求められる分子の性質を再現できるように経験的に定められている。

$$E = \sum E_{\text{stretch}} + \sum E_{\text{bend}} + \sum E_{\text{torsion}} + \sum E_{\text{VDW}} \quad \dots (1)$$

式(1)は一見複雑なようにも見えるが、各原子間の共有結合をバネにたとえているだけのことである。例えば、 E_{stretch} であれば

$$E_{\text{stretch}} = \frac{k}{2} (l - l_0)^2 \quad \dots (2)$$

と書ける。ここで、 k はばね定数、 l_0 は平衡状態での結合長である。このように、分子力学法は元になる計算式が簡単のため、大きな分子を扱う場合でも短時間で**構造の最適化**などを行うことができる。一方で、結合の生成・消滅が伴う場合(化学反応)には使用できない。代表的な分子力学計

算プログラムにはMM2などがある。今回は、MM2を用いたC₆₀(フラーレン)の構造最適化を見てもらうことにしよう。

5.2 分子軌道法 (Molecular Orbital)

分子の電子状態を計算して、分子のエネルギーや構造を求める方法である。電子状態の計算には量子力学の手法が必要である。計算の過程の違いにより、下記のように分類される。(1)および(2)については次回詳しく述べる。

(1) 経験的分子軌道法: 計算の際に経験的に決められたパラメータを用いる。定量性は全くないが、手軽な方法のため見通しがよく、簡単な分子であればコンピュータを使わなくても計算できる。Hückel 法がこれにあたる。

(2) 半経験的分子軌道法: 電子状態を求める際の積分値に実測値を用いる。計算時間が短くてすむ。今回用いる MOPAC は、この方法をもちいたプログラムである。

(3) 非経験的分子軌道法: 電子状態を求める計算する過程ですべての積分を省略せずに初めから(*ab initio*)解く方法。比較的小さな分子しか扱えないが、精度が高い。代表的プログラムは Gaussian など。

5.3 分子動力学法 (Molecular Dynamics)

化学の分野で扱われる動的な現象(時間がパラメータとして含まれる)を、実際に原子一つ一つについてニュートンの運動方程式を数値的に解いて記述する方法である。すなわち、任意の原子 α に対して、

$$\frac{dp^\alpha}{dt} = F^\alpha \quad \dots (3)$$

ここで、 p^α は原子 α の運動量ベクトルであり、式(3)の右辺の力 F^α は原子間相互作用を表すスカラーポテンシャル Φ の空間勾配から求められる。

$$F^\alpha = -\frac{\partial \Phi}{\partial r^\alpha} \quad \dots (4)$$

このように、分子動力学法では多数の粒子系の時々刻々変化する動きを決定論的に求めることができる。この方法により、原子レベルからの安定構造や熱力学的諸量、さらには材料物性値についての情報が得られる。Amber, Discover など市販のプログラムもあるが、目的の化合物にあうようにポテンシャル関数を自分で定めることも多い。一般に、分子シミュレーションと言った場合は、本方法とモンテカルロ法(Monte-Carlo)のことを指す。

6. 分子軌道法のなかみ

これ以降は、計算化学の中でも最も汎用性が高い手法の一つである分子軌道法について話を進めることにする。先にも述べたように、分子軌道法は分子中の電子状態を記述することができ、

これによって化学で扱われるほとんどの現象を理解することが可能である。たとえば、化学結合は原子核同士を電子が“のり”のようにつなぎ合わせるイメージである。森林科学科で扱われるセルロースやリグニンなどの複雑な分子でも、これらはわずか 3 種類の元素から構築されており、その意味では電子による結合の様式が分子の多様性を生み出していると言っても良いであろう。

電子の運動は量子力学によって記述される(量子力学の化学への応用が量子化学である)。分子軌道法を用いて分子の構造を求める際に必ずしも量子力学あるいは量子化学について詳細に理解している必要はないが、実際にどのような計算がなされているのかを知っておくことは重要である。ここではその中身をごく簡単に述べることにする。

量子力学では、原子や分子の性質はすべて波動関数によって記述され、全エネルギー E 一定の系における波動関数は次式を満足する。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \dots (5)$$

式(5)は定常状態の **Schrödinger 方程式**と呼ばれ、 $\hat{H}$ は全エネルギーに対応するハミルトニアン演算子^註、 ψ は粒子の状態を表す波動関数、 E は系の全エネルギーの測定値である。 ψ は電子や原子核の位置座標の関数であり、 $\psi^*\psi$ はこれらの粒子をそれぞれ決められた場所に見出す確率密度を与える。

水素型原子の場合は式(5)を厳密に解いて ψ を求めることができるが、それ以外の場合は ψ の近似解を求めることになる。近似解は、次の変分原理に基づいて求める。

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0 \quad \dots (6)$$

この式は、任意の波動関数 ψ を使ってエネルギー E を計算すると、そのエネルギーは真のエネルギー E_0 よりも小さくはならないことを示している。したがって、式(6)より $\hat{H}$ の期待値を最小にするような ψ を求めると、それが式(5)の近似解となる。

さて、ここで ψ を既知の原子軌道関数 χ_i の線形結合で表されたとする。この方法を **LCAO MO 法** (Linear Combination of Atomic Orbital MO)という。つまり、分子中に広がっている電子の軌道(これが**分子軌道**)は、電子の状態が各原子に属しているときと似かよっていると考えて、その状態をつなぎ合わせて分子軌道を表そうとするものである。すなわち、

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i \quad \dots (7)$$

としてこれを式(6)に代入し、 $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$ を満たすように定数 c_i を決定すればよい。

注：ある関数を一定の規則に従って他の関数に変えるものを一般に演算子といい、たとえば $f'(x) = \frac{df(x)}{dx}$ における $\frac{d}{dx}$ はそのひとつである。あるポテンシャルエネルギー $V(x,y,z)$ という場で運動する1粒子の全エネルギーを問題にする場合は $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x,y,z)$ とかける。

7. 分子軌道法で何ができるか

以下に、分子軌道法で得られる情報について列挙する。

- (1) 構造の最適化、その構造におけるエネルギー、電子密度(基底、励起)
- (2) 反応遷移状態の構造およびエネルギー、電子密度
- (3) 化学反応性の予測(HOMO-LUMO 相互作用)
- (4) 反応座標の追跡(IRC)
- (5) 振動解析(赤外線吸収スペクトル)
- (6) 熱力学的諸量(エンタルピー、エントロピーなど)
- (7) 双極子モーメント、分極率…

参考文献

1. フィリップ・モリソン他 共編著、村上陽一郎・村上公子 訳、『Powers of ten—宇宙・人間・素粒子をめぐる大きさの旅』、日系サイエンス(1983).
2. 平山令明 著、『実践量子化学入門』、講談社ブルーバックス(2002).

この本は、本講義ノートを書く上でずいぶん参考にさせていただいた。なお、講義で使用する WinMOPAC も、本書に添付されている試用版を用いている。

3. 日本化学会編、『第4版 実験化学講座 3、基本操作Ⅲ』、丸善(1991).
4. 日本化学会編、『第5版 実験化学講座 12、計算化学』、丸善(2004).

(↑いずれも農学部図書室にあります。文献番号が大きいほど内容が高度。)

その他、<http://www.fiber.kais.kyoto-u.ac.jp/dt/dt.html> の「おすすめ図書」も参考にしてください。

* 補足

「計算化学」ではないが「計算機を使う化学」として大切なものに**化学情報データベースの利用**がある。自然科学の研究をするにあたって情報データベースの利用は欠かせないが、とくに化学の分野では化合物や反応の種類などから情報を検索することが多い。よく使われるデータベースに SciFinder、Web of Science、CA on CD などがある。いずれも京都大学附属図書館のホームページから「学内向けサービス」に入ると利用できる。

URL: <http://ddb.libnet.kulib.kyoto-u.ac.jp/gakunaidb.html> (学内のみ)

