

核の量子効果を取り込んだMO計算

『水素結合』は自然界で最も単純な結合様式であるにもかかわらず、生体物質や水など我々の存在と深く関わっている。ところがこの水素結合の結合原理は未だに不明な部分が多く、これまでに不可思議な現象が数多く発見されている。特に、水素・重水素置換に伴う水素結合長の変化、水素結合系誘電体中の水素・重水素置換による構造相転移温度の著しい変化といった“同位体効果”の解釈には、プロトンの量子力学的取り扱いが重要である。

しかしながら、代表的な計算科学的手法の一つである分子軌道(MO)法では、プロトンを+1の古典的な点電荷として取り扱っているため、プロトンの波動的な振る舞い(量子効果)を露に取り込むことが困難である。そこで我々は同位体効果を含めた水素結合の性質(結合原理、結合様式)を明らかにするため、プロトン・デュートロンの量子効果を直接取り込むことができる多成分分子軌道(MC_MO)法を開発している¹⁾。このMC_MO法によるH₂分子、およびその重水素置換体であるHD、D₂分子の計算結果では、従来、点電荷として扱われていたプロトン・デュートロンが量子性の違いにより異なった空間的な広がり(密度分布)を持っていることが分かる(図1)。この核の量子性の違いが電子状態に反映して電子がデュートロン側に偏るため、HD分子では双極子モーメント(μ_x)を持つ、という実験事実を

理論的に再現した。核間距離(R)は、H₂よりもHD、D₂のほうが短くなり、幾何学的な同位体効果を表現することにも成功した。このように、従来のMO法では取り扱いの困難であったプロトン・デュートロンの量子性の違いをMC_MO法により直接考慮することで、骨格構造および電荷密度の緩和が同位体効果と密接に関連していることを初めて示した。これまでに我々は、核の量子性が水素吸蔵金属微粒子、C-H...O型水素結合などの幾何学的同位体効果に重要な役割を果たしていることを理論的に解明した²⁾。さらに最近では、ビタミンEの抗酸化作用など、反応に直接関与する水素の量子性が鋭敏に反映される水素(プロトン)移動反応において、幾何学的同位体効果の引き起こすポテンシャル面の変化が、速度論的同位体効果を支配する大きな要因であることを明らかにした。核の量子性を直接考慮した以上のようなアプローチは、水素結合の性質や反応性、種々の同位体効果に対する詳細な解析を可能とした。

また現在では、生体内分子における核の量子効果の役割を理論的に明らかにするため、このMC_MO法をPCクラスタやグリッド技術に基づいて大規模分子系に拡張することを目指している。本手法により、タンパク質などの生体内分子中に存在する多くの水素結合の結合原理や同位体効果の解明が期待される。

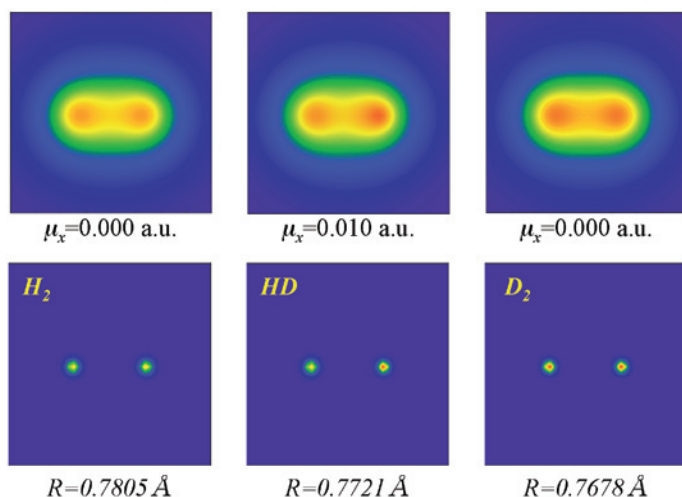


図1 H₂、HD、D₂分子における原子核(下)、電子(上)の密度分布と核間距離(R)および双極子モーメント(μ_x)
 図中の赤い部分は高密度領域を表す。



いしもとたかよし
 石元孝佳
 t.ishimoto@aist.go.jp
 グリッド研究センター

関連情報

- 1) M. Tachikawa, K. Mori, K. Suzuki, K. Iguchi : Intl. J. Quantum Chem. Vol. 70, 491-501 (1998) .
- 2) T. Ishimoto, M. Tachikawa, M. Yamauchi, H. Kitagawa, H. Tokiwa, U. Nagashima : Chem. Phys. Lett. Vol. 372, 503-507 (2003) ; T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, U. Nagashima : Chem. Phys. Lett. Vol. 389, 236-240 (2004) .