

理論化学の現状と展望

福井謙一先生がフロンティア軌道理論をはじめとする化学反応の経路に関する理論的研究で、日本人として初めてノーベル化学賞を受賞された。同じ理論化学の分野の研究者にとって、この上ない喜びであり勗みである。本章では、この受賞を記念して、理論化学のいくつかの分野について、研究の現状を整理し、将来の展望を考えることを企図した。理論化学の分野には、今後の発展にまつ分野も数多く、これを機会に理論化学の将来をにやう研究者に、広い立場でその展望を語っていただくことは、たいへん有意義なことと思われる。紙数の関係で、ここにとりあげることができなかった分野の多いことが心残りであるが、またの機会を期待したいとおもう。

(米澤貞次郎・中辻 博)

- 化学理論 / 中辻 博
- 計算機と化学 / 佐々木 可止
- 電子相関 / 平尾 公彦
- 分子分光化学と量子化学 / 岩田 末廣
- 散乱理論 / 中村 宏樹
- 化学反応理論 / 加藤 重樹
- 金属錯体の電子状態 / 北浦 和夫
- 生物量子化学 / 梅山 秀明
- 統計と化学 / 片岡 洋右
- 超伝導の化学 / 田中 政志

理論化学の現状と展望 ①

化学理論

中辻 博

化学のくめども尽きぬ面白さの一つに対象の多様性がある。百幾種類かの原子が織りなすこの世界には、まさにありとあらゆるものがある。炭素・水素・酸素・窒素をおもな構成原子とするだけで、あの膨大な有機化学が登場し、さらに周期律表を下ってゆくことによって生じる多様性には無限のものがある。このような分野における理論には当然いくつかの階層があり、それらはそれぞ

れのレベルで、多様な中に美しい規則性を見だし、また予言しているのである。本稿でおもな主題とする量子化学の理論では、これらの膨大な化学種も畢竟は原子核と電子の集合体であり、その千変万化の性質や反応も、これらの荷電粒子の運動のなせる技に相違ない、との認識から出発する。このような粒子系を統べる運動方程式は、量子力学によってあたえられ、Schrödinger 方程式

$$H\Psi = E\Psi$$

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$$

によって表現される。重い原子の場合には、さらに相対論的補正を加える必要があるが、上の式の中に、理論化学のエッセンスが凝集されているということは、確かな事実である¹⁾。

上にあげた量子力学の方程式は、水素原子のような特殊な場合を除いて一般には解くことができない。この事実と、化学そのもののもつ多様性は、その後の化学理論の発展を変化に富む幅のあるものに仕上げていった。ま

ず第一に考えられる一つの方向は、上の方程式を物理的な直観に基づいて、近似的にでも解いてゆこうとする方向である。最初にとられた方向は、一体的な近似に基づくもので、Heitler, London を始めとする原子価結合法、Mulliken, Hund らによる分子軌道法などに代表される。とくに後者は、Roothaan らによる定式化を経て、現代における量子化学の最も標準的な方法へと発展した²⁾。この方向は、さらに Schrödinger 方程式の解と分子軌道法の解との差(これを電子相関という)を積極的な研究対象とする方向にうけつがれ、Sinanoglu らの研究を経て、現在もっとも活発な研究がなされている分野の一つになっている。化学理論のもう一つの重要な展開は、このような数式をおもな道具とする分野とことなり、原子価結合法や分子軌道法の考え方によって培われた量子化学的直観に基づく化学概念の発展に見られる。その代表的なものに、原子価結合法に基づく Pauling の共鳴理論³⁾、分子軌道法に基づく福井のフロンティア軌道理論⁴⁾、Mulliken の電荷移動の方法⁵⁾、Walsh の分子構造モデル⁶⁾(この三つの労作はいずれも1952~53年に集中している)、Woodward と Hoffmann による軌道対称性の保存則⁷⁾などがあり、分子構造、化学反応、分子スペクトルなどの分野における規則性とそのより深い理解に重要な貢献をなした。

現代化学の急速な進歩は、分子科学(Molecular Science)という科学認識にも端的に見られるとおり、分子論的な深い考察に基づく実験と、それを支える理論、およびそれらの基盤となる総合的な科学技術の発展に基づくところが大きい。化学理論は化学に根強い経験主義を、少しずつ非経験的な論理で置き換えることを可能にし、それをを用いて多様な中に存在する規則性を理解したり、予言したりする役割を果たしてきた。現代では、大部分の化学者は、積極的にあるいはそれとは意識しないまでも、これら化学理論の成果を使って実験を計画したり考察したりしている。また、化学理論によって結果が予言され、実験によってそれが確認された例も枚挙にいとまがない。このような考え方をもっと積極的にとり入れ、新しい分野の研究を開始するにあたって、理論的に研究計画を立てる、といった方向も今後ますます出てくるであろう。現代の理論化学の特質は、理論的予言を幾重にも必要とするこのような“理論的研究計画”が、いくつかの分野ではまさに可能になりつつある状況が生まれていることである。その背景で大きな貢献をしているの

が、化学理論の威力を電子計算機の力を借りて如何なく発揮している計算機化学(computational chemistry)と呼ばれる分野である。

計算機化学は、第三次産業革命ともいべき電子計算機を中心とする情報工学や分子工学の発展と、それによって勢いづいた化学理論の第1のアプローチの発展とがもたらした比較的新しい分野である。現代の研究では、研究計画の段階から、単に定性的な予見にとどまらず、定量的な見通しと情報を必要とする場合が多い。計算機化学は、このような場合、量子化学の理論がもつ定量的予言性を電子計算機の助けをかりて実現するもので、現在では分子の静的な性質(例えば分子構造、振動の力の定数、双極子能率、等々)なら、相当の信頼度で定量的に算出することができる。分子の動的な問題(例えば反応の速度定数)や、少し前には不可能と考えられていた問題(例えば表面の化学、溶液内の反応など)も、次第にその道を見だし始めている。今後、理論化学と計算機およびその周辺の科学と工学は、いままで以上に強いインタープレイを行うべきであり、それによって達成される双方の発展によって、計算機化学の可能性はますます広がってゆくであろう。

現在の理論化学の状況は、先に見た第1のアプローチも第2のアプローチも、弾みがついたように強い勾配で進歩している状況といえる。化学がもともと多様性と、Schrödinger 方程式がそのままでは解けないという事実の中で、電子計算機のもつ意味は誠に大きく、それがこの弾みに一役を買っていることは否めない。化学理論の中の第1のアプローチ、第2のアプローチともに、まだその応用を果たしていない分野は数多く、今後まずそのような分野の開拓がなされるであろう。例えば化学反応のダイナミクス、励起状態の化学、無機量子化学、触媒化学、表面化学、高分子化学、生物化学、固体化学、半導体化学などといった分野への展開は、現在ではむしろ近視眼的なテーマといえるだろう。このような展開は、同時に化学理論そのものの深化と拡大を要求し、またそれなしには新しい時代の要請に応えることはできないであろう。第1のアプローチでは理論自身の自己発展的な要素に加えて、新しいタイプの物理的直観に基づく理論展開が必要になるであろうし、第2のアプローチでは各種の分野に対応した新しい化学概念の誕生が予想される。また、この二つのアプローチは今まで以上により密接な関係をもち、今後は量子化学的直観と定量性を同時

特集〇福井謙一博士——その人と業績

にかね備えた化学概念が要求されるようになるであろう。ともあれ、現時点で化学全体の中に立って理論化学を見ると、それが成功している分野はまだ非常に少ないことも事実であり、その意味でも理論化学は、今後がもっとも楽しみな分野の一つであるといえるのではないだろうか。

〈福井先生の受賞を祝して一言〉

福井先生のこのたびの受賞、まことにおめでとうございます。先生の偉大な才能と独創が今後さらに到達される境地を夢み、楽しみにしています。

文 献

- 1) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A123**, 714 (1929).
- 2) 藤永 茂, 「分子軌道法」, 岩波書店 (1980).
- 3) L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond," Third Ed., Cornell Univ. Press (1960); 小泉正夫訳, 「化学結合論」, 共立出版 (1962).
- 4) 福井謙一, 「化学反応と電子の軌道」, 丸善 (1976).
- 5) R. S. Mulliken, W. B. Person, "Molecular Complexes," Wiley, New York (1969).
- 6) A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2260, 2266, 2288, 2296, 2301, 2306, 2321.
- 7) R. B. Woodward, R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry," Verlag Chemie GmbH, Academic Press (1970); 伊藤 穰, 遠藤勝也訳, 「軌道対称性の保存」, 広川書店 (1971).

(京都大学助手(工学部 石油化学科) 工博)

理論化学の現状と展望 ②

計算機と化学

——非経験的計算に占める
計算機の役割——

佐々木不可止

〈今までの計算機利用〉

計算機技術の発達を、日本における量子化学研究者の立場から振り返ると、約10年ごとに重要な変化が起きているように思える。第一の変化は1950年代の終わりであった。それまで、最も機械化された計算手段としても、電動計算機と紙、鉛筆しか持たなかったが、そのころ、東京大学、電気試験所などにおいて初めて国産のプログラム内蔵方式の電子計算機が製作され、それを利用する道が開かれた。当時の計算機は数百～数千語^{*1}の記憶装置と毎秒当たり数十～数百命令の計算速度をもってい

た。現在のプログラム電卓と性能は大差のないものがあったが、人間の能力と比べれば、単純な計算では千倍ぐらゐも違う計算能力をもち、しかも数時間にもわたって間違いなく計算することは、正に驚歎に値した。しかし、主として記憶容量の制限のために、大規模なプログラムシステムを構築することはきわめて困難であった。

その後の10年の間には、共同利用大型計算機センターが各地に相ついで設立された。欧米と質的にあまり差のない計算機を、全国の研究者がようやく手にした時期である。計算能力としては、毎秒当たり数十万回の命令実行と、100 K^{*2} 語程度の主記憶装置および総容量数百 M^{*2} バイトのディスク補助記憶装置を備えていた。数百 M バイトの容量という和多いようであるが、例えば、The Concise Oxford Dictionary 1冊でも約10 M 字よりなるから、この辞典数十冊分にしか相当しない。大型計算機センターの全記憶能力をもってしても、書架数段にも達しないことになる。この容量は情報蓄積の目的にはまったく役に立たないといってよいほど小さいが、計算プログラム記述の点から見れば十分であって、量子化学の非経験的計算の分野でも、「汎用システム」出現の素地ができたことを意味する。汎用システムとは、例えば各原子の位置、核電荷、基底関数などを与えれば、SCF 軌道を求めるような、十分に汎用性をもったプログラム群を指し、特定の分子についてのみ計算するか、計算の一部のステップのみを行う、行列の固有値を求めるようなプログラムではない。実はそのような汎用非経験的計算システムは、すでにその時期に存在していた。というのはアメリカでは、早くから同程度の計算機を持っていたからである。現在利用されている非経験的計算プログラムシステム(POLYATOM, GAUSSIAN 70, ALCHEMY, MOLECULE, JAMOL, COMICAL などは、すべてこの世代の計算機を対象として設計されたものといえよう。

〈計算機システムの現状〉

第三の変化は70年代末にはじまり現在に至っている。日本の計算機製造技術の進歩を反映して、各大型計算機センターの計算機も、汎用機としては世界でも最高水準

*1 一語とは、標準の精度の数値一つに対応する記憶単位を指す。現在は、英文字、数字などを一字記憶する単位であるバイトを使って記憶容量を表現するのが普通である。

*2 10³, 10⁶, 10⁹ をそれぞれ K(kilo), M(mega), G(giga) と略記する。