

# Lennard-Jones と Pople

中西 浩一郎

倉敷芸術科学大学産業科学技術学部

(1999年9月30日 受理)

## Prologue

計算機実験になくはならぬものに、分子間相互作用を解析的に表す、分子間ポテンシャル関数がある。ポテンシャル関数は、昨今では量子化学計算にもとづいて、夫々の目的に応じた手作りも可能であるが、単純な分子であれば、適当なモデルポテンシャルを使ってもよい。このようなモデルポテンシャルとしては Lennard-Jones (以下 LJ と略する) ポテンシャルの右に出るものはないであろう。

$$\phi^{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

液体論の古い本を読むと、LJポテンシャルとは、液体のセル理論において、隣接分子に囲まれたセル中の分子が感じる相互作用を表すため、Lennard-Jones と Devonshire によって導入されたというのが、そのルーツであることがわかる。

私たちは、これまでに計算機シミュレーションによる研究において、LJポテンシャルをさんざん利用してきた。よく講義や講演の中で言ってきたことだが、Lennard-Jones さんの方向へ足を向けては寝られないのである。しかし、Lennard-Jones (すでに歴史上の人物ということで、以下敬称は省略させていただく) とは、そもそも如何なる人物なのか? 詳しい詮索はしないままに過ごしてきた。

ところが、偶然の機会に、京都大学の分子工学専攻で一時同僚であった G. G. Hall 先生が Cambridge 大学の Lennard-Jones 研の出身であることをお聞きした。これも何かの因縁と思うので、以下に、Hall 先生からいただいた資料などにもとづいて Lennard-Jones について簡単に紹介しておきたい。さらに、その資料などによって分子軌道計算の有名なソフト GAUSSIAN シリーズの開発者として名高い J. A. Pople が研究のスタートを切ったのが Cambridge の Lennard-Jones 研であることを知らされた。そこで本稿の後半では Cambridge での Pople についても紹介しておきたい。

## Lennard-Jones

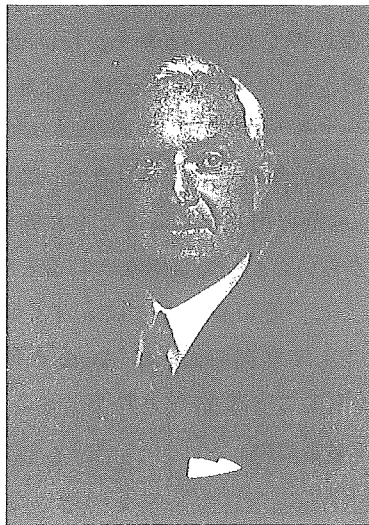
おいたち

John E. Lennard-Jones (写真1) は1894年10月27日に英国 Lancashire の Leigh に生まれ、1912

年に Manchester 大学に入学し、数学を専攻、第一次世界大戦による中断ののち1919年に同大学に戻って数学の講師となり、学位を得たが、研究の興味が気体分子運動論に傾いて、1922年には Cambridge 大学に移り、Trinity College の研究生となり、1924年に Ph. D. を得ている。Cambridge では R. H. Fowler (統計力学の教科書で有名) の影響の下でますます原子分子間に働く力に興味を持つようになった。当時は量子力学誕生前で、第一原理からこれらの力を計算することはできなかったので、彼は前記の  $(A/r^m - B/r^n)$  という形の、今もその名を冠した経験式を導入したのである。

#### Bristol / 量子力学との出会い

1925年に Lennard-Jones は Bristol 大学に移り、現在も存在する H. H. Wills 物理学研究室で研究を続け、彼のため設けられた理論物理学の教授のポストに任命された。当時、数学の素養のある人物が、物理教室でポストを占めるというのは、英国では新しい考え方であった。この時期の研究で特筆されるのは van der Waals 式の定数を分子間力にもとづいて説明したことなどである。またこの時期には、量子力学が出現し、原子物理学への応用が始まった。Lennard-Jones は1929年に Göttingen でこの問題について Pauli や Heisenberg から学び、新しい理論を Bristol のグループに紹介している。彼自身の研究は理論化学における分子軌道の理論を取り扱ったもので、一時期、この方面の計算法は Hund-Mulliken-Lennard-Jones の方法と言われていた。Lennard-Jones は研究自体ばかりでなく、研究費の確保や行政上の仕事にも能力を發揮し、Herzberg や Delbrück を海外から研究員として招聘するのに



*J. E. Lennard-Jones*

写真1 Sir John E. Lennard-Jones

貢献している。

### Cambridge 時代

1932年になって Lennard-Jones は Cambridge 大学で Plummer Chair と呼ばれる理論化学の教授職に就いた。このポストは世界中を見渡しても最初のものであり、彼は理論化学の学派が物理化学・有機化学両方の広い分野の諸現象に、量子力学と原子間力の概念を応用していくことをめざしたのである（これはまさに分子工学と同じ基本理念といってよいであろう）。この企ては大成功であったことは、彼の学生に Coulson, Devonshire, Pople などが含まれていたことからわかる。

Lennard-Jones の Cambridge 大学での活動は第二次世界大戦中の中断をはさんで22年に及ぶが、特に戦後1946年以後は、理論化学のグループの再建に奔走し、活発な研究活動を展開している。Hall 先生が彼と共著論文を出しているのもこの時期、すなわち1950年から52年にかけてである。この時期、彼の研究室の学生の数は減多に15人を下らなかったという。これはかなりの研究上の負担であるが Lennard-Jones はこれに加えて大学内の諸問題にも貢献している。学生の数の増加に応じて graduate college をつくることには成功しなかったが、大学内の理学系の教官のインフォーマルな討論の場所を作ったり、そのための委員会を組織するなどの活動を行っている。

Lennard-Jones はこれらの活動により、1943年にはナイトの称号を授けられ1948年には Faraday Society の会長となり、1953年には Royal Society の Davy 賞を与えられている。

### Keele での晩年

最後に Lennard-Jones の晩年について述べねばならない。彼は Cambridge を去ることは考えていなかったが、1954年の春に North Staffordshire の Keele の University College の校長職を提供されたとき、若干ためらったのち、それを受諾した。彼と夫人は状況を慎重に検討した上で、彼の Bristol と Cambridge での科学者、教育者、管理職としての経験が役に立つと感じ、また、キリスト者としての深い信仰が、彼の課題への寄与を求めたのであろう。Keele での彼の課題は、新しい汎専門教育の実験プログラムの実行、College の財政、College と地域社会との関係の三つであり、彼はそれらに精力的に取り組んだ。しかし Keele での彼の仕事はあまりに早く悲劇的に終末を迎えた。1954年11月1日に60歳にして Stoke-on-Trent において死去したのである。

### Intermezzo

以上、些か人名辞典の一項目のような記述になってしまったが、Lennard-Jones の生涯の概要をまとめさせて頂いた。分子間相互作用に関して、LJ ポテンシャルは、例えばアルゴンのような単純な分子についても、最良のものと言えないことは今日よく知られてい

る。しかし、一般性のあるポテンシャルとして、現在でも LJ ポテンシャルの評価は高い。ユーザーとしての立場から言うと生みの親の Lennard-Jones が、一研究者としてばかりでなく、多くの面で優れた業績を残した人物であったという事実は、甚だ心安まることである。

ここまで書き終えた後、J. Phys. Chem. の Pople 記念号で、Pople (以下敬称略) が Lennard-Jones の門下生であることや、両者の分子軌道理論の初期の段階での貢献について教えられた。量子化学の専門家としての J. A. Pople の名前は分子軌道計算のソフト GAUSSIAN シリーズの開発者としてよく知られているが、その盛名は1998年度のノーベル化学賞を受賞したことから確固としたものとなった。しかし Pople が Cambridge の理論化学研、すなわち日本流に云って Lennard-Jones 研の出身であることはそれ程広くは認識されていないように思われる。

そこで本稿の後半では J. Phys. Chem. 94 巻 (1990 年) に掲載されている、Pople 教授の特集によって、彼の Cambridge 時代について紹介しよう。

## Pople

### おいたちと LJ 研

John. A. Pople は1925年10月31日英国西部 Somerset 州の Burnham on Sea に生まれ Bristol のグラマースクールと Cambridge の Trinity College で教育を受けた。1948年から1951年迄の間、彼は Cambridge で研究学生 (たぶん現在の博士課程の学生に相当する) であったが、その指導教授が王立協会会員 John Lennard-Jones 卿であり、1951年には“Lone Pair Electrons”と題する博士論文により Ph. D. の学位を得ている。

写真2は理論化学教室を収容していた建物 (現在は別のところ、Lensfield Road に移っている) を示す。一階と二階は物理化学教室 (教授は同じく王立協会会員の G. W. Norrish) によって占められ、のこる屋根裏風の最上階 (三階) が理論化学研究室の本拠であった。Lennard-Jones 教授のオフィスは階段を上りきった南側の端にあり、少し離れて10台の机が収容可能な大きいセミナー室があり、学生達や若い研究者達が仕事をしていた。この部屋の北側にドアがあり、若き日の G. G. Hall と J. A. Pople のいる部屋に通じていた。この Hall 博士が後に京都大学工学研究科分子工学専攻に教授として在籍されていたことはすでに述べた。

### 写真よりはピアノ

このセミナー室には時として著名な訪問者がやってきて長期間 (最高で1年程度) 滞在した。例えば統計熱力学の理論家である J. G. Kirkwood 教授も1955年来訪している。部屋の雰囲気は知的で真摯ではあったが友好的であった。研究のレベルが高いことは当然のこととなっていた。

写真3は毎年撮られている研究室メンバー全員の集合写真であるが、Pople（左上枠内）が初めて現れたのがこれである。実は Lennard-Jones にとって研究室のメンバー写真は重大事であったので恐らく彼は若い前途ある研究学生が欠席していることを快く思わな

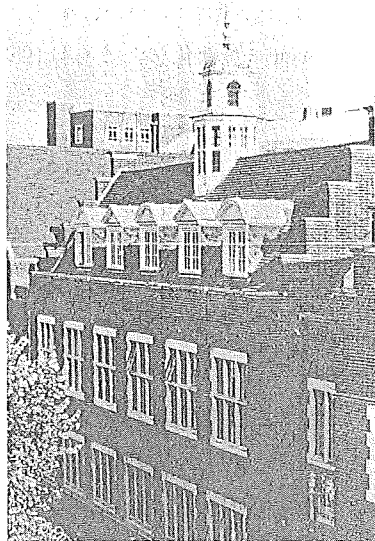


Figure 1. The Department of Theoretical Chemistry occupied the top floor of this building at the south east end of Free School Lane in Cambridge in the 1950s. The Department moved to Lensfield Road in 1958.

写真2 Cambridge 大学の理論化学研究室（3階）

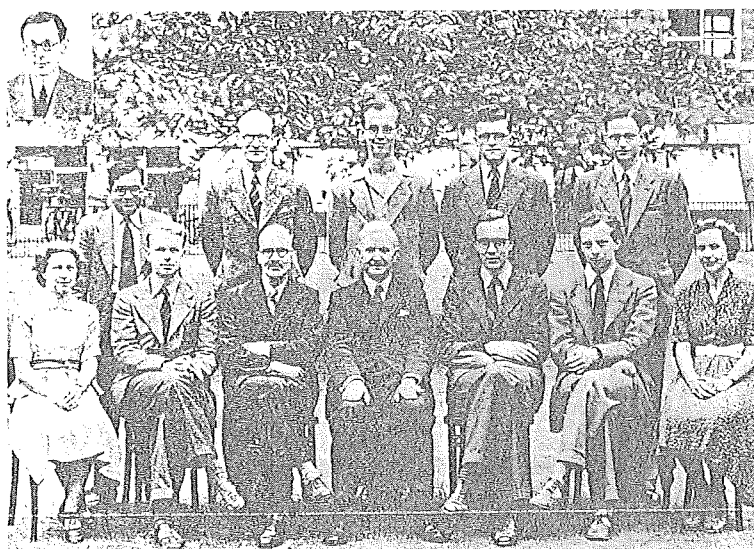


Figure 2. The Department of Theoretical Chemistry in 1950. J. A. Pople (inset). (Standing) B. Bhattacharya, J. L. Turner, V. E. Price, J. P. Teegan, L. A. G. Dresel. (Sitting) Mrs. K. Lenney, D. P. Jenkins, Dr. S. F. Boys, Prof. Sir John Lennard-Jones, G. G. Hall, J. K. Perring, Miss H. Pye.

写真3 1950年の Lennard-John 研 前列中央が Sir John Lennard-Jones 左上が J. A. Pople

かったであろう。多分 Pople はこのときピアノのレッスンを受けていたものと思われる。ピアノ教師は Joy Bowers であったが、彼女と Pople は1952年に結婚することになる。

Lennard-Jones が転出した後1953~1954年度、研究室の責任者は S. F. Boys であり、Pople は1954年には大学の数学の講師に任命され、Lennard-Jones の後任者としては C. Longuet-Higgins 教授が就任している。この頃の訪問者として R. G. Parr (1953~54) の他、B. J. Alder (分子動力学法の創始者)、R. L. Scott (溶液化学、ともに1957~58) を挙げられるのは注目に値する。

### 初期の論文

Pople の最初の論文は『原子価の分子軌道理論・第4報 等価軌道の意義』と題するもので Lennard-Jones との共著として1950年に Proc. Roy. Soc. 誌に発表されている (Proc. Roy. Soc., 202, 166-180 (1950))。その内容は Lennard-Jones 単独名の前報 Ibid, 198 A, 14-26 (1949) を受けて対称性の分子で分子軌道が、その分子中の配向のみが異なる等価軌道に変換できることが、内殻と孤立電子対を有する原子から成る分子を記述するのにも用いられることを示している。この説明に当たって水とアンモニア分子が用いられ、孤立電子対がそれらの分子の形を決定することの意義が示されている。第4報と同時に発表された第5報は『水と類似の分子の構造』と題され、すでに Pople の単独名となっている。

このシリーズは1957年頃まで続き、分子軌道、電子相関の一般論の構成に重要な役割を果たしたが、これらの内容の正確な紹介は筆者の能力外のことである。何れにしても Pople は現在の分子軌道計算法の基礎となる仕事をした上、1958年にはロンドン西部の Teddington にある National Physical Laboratory に移ったのち1960年代には、Parr 教授の招きを受け分子軌道計算の新しい天地を求めて米国に移ることになる。

### 多様な総説

その後の Pople の研究の大きな発展は周知の通りである。Pople は達筆で注目されてきたが、その Cambridge 時代の研究のまとめを含む総説について最後に紹介しておきたい。

1. 分子軌道によるアプローチ Q. Rev. (Chem. Soc. London), 11, 273-290 (1957)
2. 分子構造と原子価の理論 Ann. Rev. Phys. Chem., 10, 331-348 (1959)
3. 高分解能核磁気共鳴スペクトロスコピー (共著) High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1959.

### Epilogue

Pople 教授らに1998年のノーベル化学賞が授与されたことは理論化学者を僭称する我々にも大きな喜びと勇気を与えてくれた。その Pople が Cambridge の Lennard-Jones 研に籍を

置いて、分子軌道法の基礎を築く重要な研究成果を挙げたことは分子シミュレーションや溶液・液体化学の研究者にも大きな希望と自信を与えてくれているはずである。よく云われることにノーベル受賞者はレベルの高い特定の研究室の出身者に続けて与えられることが多いと。そうだとすれば、Lennard-Jones 研もそのような研究室の一つであったことになり、その流れをくむ人々の中から後に続く人が現れることを強く期待したいものである。

## Appendix

### J. E. Lennard-Jones 年譜

1894. 10. 27 Lancashire 州 Leigh に生まれる。
- 1912 Manchester 大学に入学
- 1917 Manchester 大学講師 (数学)
- 1922 Cambridge 大学 Trinity カレッジ研究生  
この間 Fowler 教授の下で研究  
LJ ポテンシャルもこの間に導入
- 1925 Bristol 大学のリーダーに任命 (物理数学科)  
同時期に H. H. Wills 研究室のスタッフを兼任
- 1927 Bristol 大学の理論物理学の教授に任命  
Fowler 教授の大著の一章を寄与
- 1929 ドイツの Göttingen 大学で Pauli, Heisenberg らと交流し、量子力学の誕生に触れる
- 1932 Cambridge 大学理論化学の教授ポストを提供される
- 1935~54 活発な研究、その間の弟子に Coulson, Devonshire, Pople らがいる
- 1935~46 第二次世界大戦による中断、この間軍の科学担当高官として勤務
- 1946 大学への復帰
- ~1954 Cambridge 大学で再び活発な研究
- 1954 Keele 大学へ移る
1954. 11. 1 Stoke-on-Trent で死去

## Lennard-Jones and Pople

Koichiro NAKANISHI

*Department of Chemical Technology,  
College of Science and Industrial Technology,  
Kurashiki University of Science and the Arts,*

*2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki-shi, Okayama 712-8505, Japan*

(Received September 30, 1999)

A short biography is given of Professor Sir John E. Lennard-Jones who is known by the proposal of Lennard-Jones potential which is widely used to express intermolecular interaction. He has long been at Cambridge University and one of his students is Professor J. A. Pople, the Nobel Prize laureate of chemistry in 1998. A brief introduction is also given about his young days life in Cambridge.