

1P073

グリシン分子の溶媒和構造の研究：

超球面探索法による Gly(H₂O)_n (n = 3-6) クラスターの探索

(東北大理¹・東北大院理²) 長田有人¹・前田理²・大野公一²

osada@mail.tains.tohoku.ac.jp

【序】水素結合クラスターの構造は、溶媒和構造の微視的なモデルとして広く興味を持たれており、実験と理論の両面から非常に盛んに研究されている。アミノ酸分子は気相では中性型の構造を取り、水溶液中では両性イオン型の構造を取ることが知られているが、水和したアミノ酸が実際にどのような構造を取っているかは明確になっていない。そのため、理論計算によるアミノ酸の水和構造の解析が行われてきた。最も簡単なアミノ酸であるグリシン(Gly)については、水分子を2個程度まで含んだクラスターの構造や中性型から両性イオン型への異性化反応経路が理論計算で解析されている[1]。また、最近、初期構造を推定し、構造最適化により10個以上水分子を含む構造を得た例[2]や、モンテカルロ計算やsimulated annealing法によって、8個まで水分子を含んだ構造を求めた例も報告されている[3]。しかし、水分子が4個以上含まれる場合はポテンシャル面上の極小点が急激に増加してしまうために、*ab initio*計算に基づくポテンシャル面上において十分な解析を行うことは難しかった。最近我々が開発した超球面探索(SHS)法[4]を応用することで、ポテンシャル面上の多数の極小点を効率的に探索することが可能になり、*ab initio*ポテンシャル面に基づいた有限温度での水素結合クラスターの構造解析が可能になった[5]。今回、SHS法をGly(H₂O)_n (n = 3-6)に応用して、有限温度でのグリシン分子の溶媒和構造を解析した。

【方法】安定構造の周囲は調和ポテンシャルで近似できるが、遷移状態や解離極限へ向かう方向では、調和近似から下方に歪んでいる。SHS法は非調和下方歪み(ADD)を超球面上の極小点として検出し追跡することで、反応経路を辿る方法である。SHS法は、小さな分子における反応経路地図の作成に用いられてきたが、追跡するADDを特に大きなものに限定することで、比較的大きな系の低エネルギー構造を系統的かつ効率的に探索することが可能になった。また、探索する際に、温度を変えながら各温度における自由エネルギーを考慮に入れることで、ポテンシャルエネルギーによる安定性だけでは見落とされてしまう構造も探索できるようになった。今回は、このアルゴリズムをグリシン分子の水和クラスターに適用して*ab initio*ポテンシャル面を探索した。また、得られた多数の構造に基づいて熱力学シミュレーション[6]を行うことで有限温度での構造の安定性を比較し議論する。

【結果・考察】本手法をRHF/6-31Gのポテンシャル面に適用し、B3LYP/6-31+G**で構造の再計算を行った。図1にn = 3,4のサイズで

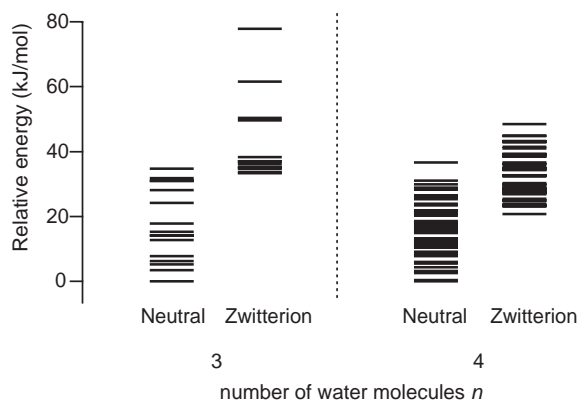


図1、各サイズnでの全安定構造のエネルギー値の分布(最安定構造を基準とした相対値)

得られた中性型と両性イオン型のエネルギー値の分布を示した。図 2 に中性型、図 3 に両性イオン型で安定な方から 5 個の構造を示した。 $n = 3$ では合計 29 個の安定構造が得られ、両性イオン型の構造は 13 個得られた。また、極小点の数が膨大になってしまう $n = 4$ の場合でも 50 kJ/mol 以内の低エネルギー領域に 113 個の安定構造が得られ、中性型が 64 個、両性イオン型が 49 個であった。最安定構造は以前に報告されていたものと一致している。これまで未発見の構造も多く、特に報告数が少ない両性イオン型の構造が多数得られた。

$n = 4$ の場合、ポテンシャルエネルギーでは比較的不安定な構造が、常温 (298.15K) における自由エネルギーでは最安定であるという結果を得た。自由エネルギーで最安定なその構造は過去に報告されておらず、それについては当日報告する。

以上のように、ポテンシャル面上の極小点が膨大になってしまう場合でも低エネルギー構造を系統的に見出すことができ、自由エネルギーを考慮に入れることで、より現実的な温度に基づいて議論できると考えられる。従って、 $n = 5$ 以降にもこの方法を適用し、同様の解析を行うことで、両性イオン型が中性型よりも安定化される水分子の数をより正確に見積もることができると期待される。

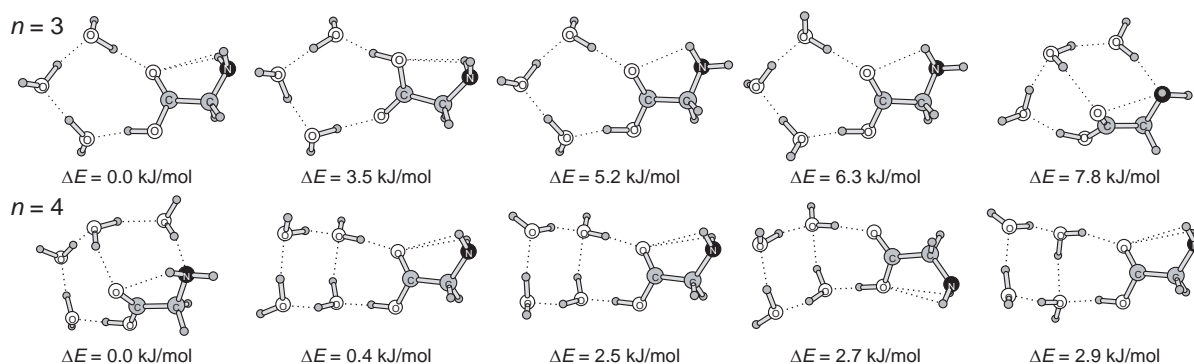


図 2、各サイズ n での中性型の安定構造 (ΔE は最安定構造を基準とした相対エネルギー)

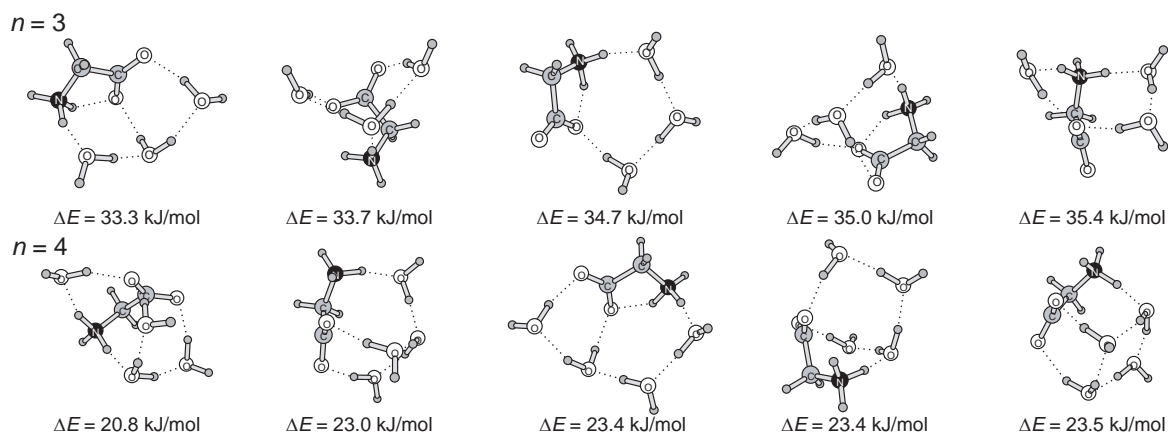


図 3、各サイズ n での両性イオン型の安定構造

- [1] Jensen, J. H.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8159.
- [2] Yamabe, S.; Ono, N.; Tsuchida, N. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7915.
- [3] Aikens, M. C.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12835.
- [4] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.
- [5] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4527.
- [6] Wales, D. J.; et al. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1.