

## 自由エネルギー勾配法による溶質分子の構造最適化：溶媒分子の動的効果

(名大院・情報科学、JST-CREST) ○小谷野哲之、竹中規雄、中川幸紀、長岡正隆

【序】凝集系化学反応は反応物である溶質分子に加えて、周囲の膨大な数の溶媒分子群が関与している。そのため、溶質分子の構造変化やエネルギー変化は、孤立系化学反応の場合と大きく異なる。我々は、気相反応に対する分子軌道(MO)法を用いた構造最適化に類似して、溶液反応の分子動力学(MD)計算を用いた、溶質分子の構造最適化法として自由エネルギー勾配(FEG)法を提案[1]し、数々の反応系に適応して有効性を示してきた[2, 3]。最近、FEG法を水溶液中アンモニアのイオン化反応に適用し、溶質アンモニア-水分子対の安定状態と遷移状態の最適化構造(図1)及び反応の自由エネルギープロファイルを求めた[4]。本研究では、安定状態と遷移状態における溶質分子対に対して基準振動解析や差電子密度分布解析を行い、得られた結果から、アンモニア-水分子の2つの状態における微視的な溶媒効果を評価した。

【計算方法】1. 自由エネルギー摂動(FEP)法 溶質の構造が $\mathbf{q}_k^s$ から $\mathbf{q}_{k+1}^s (= \mathbf{q}_k^s + \Delta\mathbf{q}_k^s)$ へと変化するときの自由エネルギー差 $\Delta A_k$ は、

$$\Delta A_k = A_{k+1} - A_k = -k_B T \ln \left\langle \exp \left[ -\beta \left\{ V_{SB}(\mathbf{q}_{k+1}^s) - V_{SB}(\mathbf{q}_k^s) \right\} \right] \right\rangle_k \quad (1)$$

である。ここで $\langle \dots \rangle_k$ は溶質構造 $\mathbf{q}_k^s$ における溶媒構造アンサンブル平均、 $V_{SB}$ は $\mathbf{q}_k^s$ における溶質ポテンシャルエネルギーと溶質-溶媒相互作用エネルギーの和で、次式で表される。

$$V_{SB} = \langle \Psi | \hat{H}_{QM} + \hat{H}_{QM/MM} | \Psi \rangle \quad (2)$$

2. 自由エネルギー勾配(FEG)法 溶質構造 $\mathbf{q}_k^s$ の変位ベクトル $\Delta\mathbf{q}_k^s$ を決定すれば、構造 $\mathbf{q}_k^s$ と新しい構造 $\mathbf{q}_{k+1}^s$ との自由エネルギー差 $\Delta A_k$ をFEP法により計算できる。最終的に、溶質構造変化が十分小さくなり、ゼロ勾配条件((3)式)を満たすような最適化構造を求めた。

$$\left\langle \frac{\partial V_{SB}(\mathbf{q}^s)}{\partial \mathbf{q}^s} \right\rangle_k \approx 0 \quad (\text{ゼロ勾配条件}) \quad (3)$$

3. 計算の詳細 周期境界条件を課した一辺 19.34 Åの立方体の基本セル内に、PM3法に

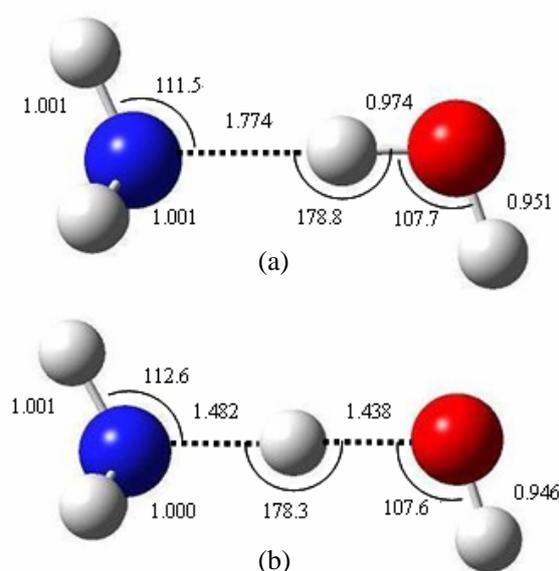


図1. 水溶液中での溶質アンモニア-水分子対の安定状態(a)と遷移状態(b)での最適化構造

より量子力学的(QM)に扱った溶質アンモニア-水分子対と、その周囲を取り囲む分子力学的(MM)に扱った溶媒 TIP3P 水分子 241 個とを配置して、NVT 一定の QM/MM-MD 計算を実行した。温度は 300 K に制御した。数値積分の時間ステップは 0.1 fs とし、平衡化後、50 ps のサンプリングを行った。全 MD 計算は、一部を改良した ROAR 2.1 を用いて実行した。

【結果と考察】 マトリックス中での振動数の実験値[5]と PM3 の理論レベルでの気相中アンモニア-水分子対の安定状態の理論値(スケーリング因子(= 0.9761) [6]を利用)との結果を比較した。得られた振動数は、アンモニアのアンブレラ運動に対応した振動モードを除き、非常に良く対応することが判った。

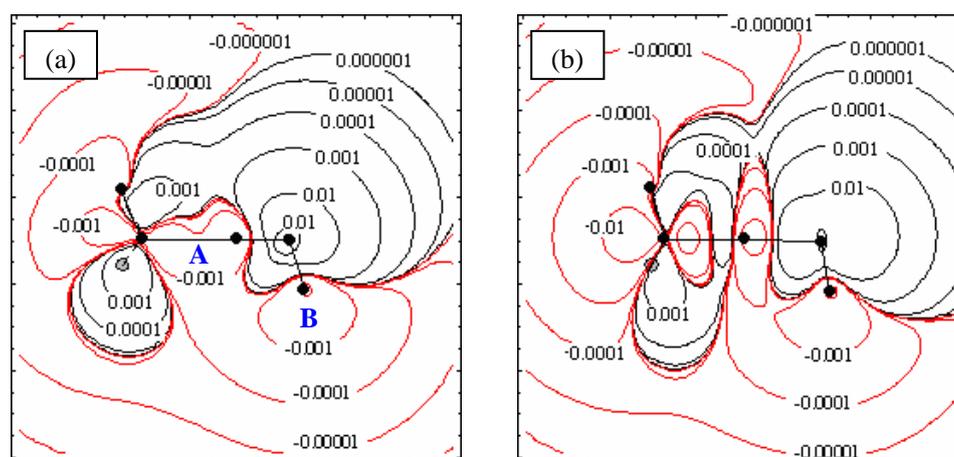


図 2. 水溶液中アンモニア-水分子対の安定状態(a)と遷移状態(b)での差電子密度分布(孤立した分子対に比べて電子密度が増加した部分を黒、減少した部分を赤で示す。)

水溶液中での安定状態と遷移状態の最適化構造に対して、それぞれ溶媒の有無による振動数シフトを調査した。安定状態では、溶質水分子の O-H 伸縮、H-O-H 変角振動モードが低振動数側へシフトする。これは、水溶液中では、電子密度が図 2(a)の A と B の部分で減少するため、アンモニア-水分子対の N-H<sub>w</sub> 間や溶質水分子の O-H 間の結合が弱くなるためだと考えられる。遷移状態では、溶質アンモニア分子の N-H 伸縮が低振動数側にシフトし、NH<sub>3</sub> 変角振動にはシフトが起こらない。アンモニアの N-H 結合の周辺部では電子密度が増減する領域が混在しているので(図 2(b))、電子密度分布から NH<sub>3</sub> 変角振動への影響、すなわち N-H 結合に対して垂直方向の振動への影響は打ち消されるためだと考えられる。

本研究は、科学技術振興機構 平成 18 年度戦略的創造研究推進事業(CREST)「凝集反応系マルチスケールシミュレーションの研究開発」及び名古屋大学 21 世紀 COE プログラム「計算科学フロンティア」の支援のもとに行なわれた。

#### 【参考文献】

- [1] N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka and T. Yamabe, *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 95 (1998).
- [2] N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, **113**, 3519 (2000).
- [3] Y. Nagae, Y. Oishi, N. Naruse and M. Nagaoka, *J. Chem. Phys.*, **119**, 7972 (2003).
- [4] M. Nagaoka, Y. Nagae, Y. Koyano and Y. Oishi, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4555 (2006).
- [5] G. A. Yeo and T. A. Ford, *Spectrochim. Acta, Part A*, **47**, 485 (1991).
- [6] A. P. Scott and L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502 (1996).