

2P123

アンモニアイオン化反応の水和構造変化に関する理論的研究

(名大院・情報科学、JST-CREST) 小谷野哲之、竹中規雄、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。このような系に対する計算科学的手法によるアプローチでは、反応に及ぼす溶媒の瞬間的な分極効果や熱力学的な効果をどのようにして取り込むかが重要な課題となる。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、分子動力学(MD)計算を用いた溶液中溶質分子の構造最適化方法として自由エネルギー勾配(FEG)法[1]を提案し、様々な系に適応してその有効性を示した[2-4]。本研究では、良く知られた酸塩基反応の1つである水溶液中アンモニアイオン化反応 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ に対して、量子力学的/分子力学的(QM/MM)-MD計算を用いたFEG法を適用し、その微視的な水和構造変化を明らかにする。

【計算方法】

1. 半経験的 PM3 パラメータの最適化 溶質分子対(図 1)に対して多数のサンプル構造を作成し、MP2/6-31+G(d,p)レベルでのシングルポイント計算から相互作用エネルギー、Mulliken 電荷、ESP 電荷の値を計算した。それらを参照値とし、準ニュートン法による非線形最小二乗法を用いて PM3 パラメータの最適化を行った。以後、最適化パラメータのことを修正 PM3(M-PM3)パラメータと呼ぶ。PM3 パラメータに加え、MAIS 法[5]に従って分子間殻間反発項に対するパラメータを最適化したものを M-PM3-MAIS パラメータと呼ぶことにする。
2. 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 ΔA_k は、

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

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。

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

3. 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

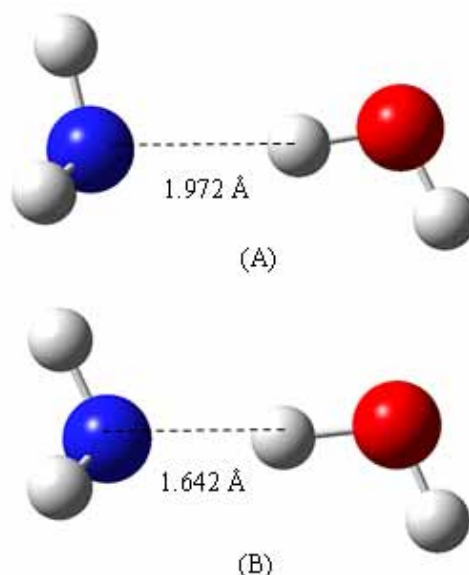


図 1. 孤立系(A)と水溶液中(B)での溶質アンモニア-水分子対の最適化構造

新しい構造 \mathbf{q}_{k+1}^s との自由エネルギー差 ΔA_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。

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

4. MD 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、M-PM3 法により量子力学的(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 1.0 fs とし、平衡化後、30 ps のサンプリングを行った。MD 計算は、一部を改良した ROAR 2.1 を用いて実行した。

5. QM/MM 間レナード・ジョーンズ(LJ)パラメータの最適化 各 QM 溶質(H₂O, NH₃ 分子及び OH⁻, NH₄⁺ イオン)と MM 溶媒間 LJ パラメータの多数の組(ϵ , r_e)に対して、FEG 法による溶質の構造最適化を実行した。溶質と溶媒との間の動径分布関数(RDF)や溶質の水和エンタルピーを求め、それらが実験結果と一致する LJ パラメータの組を採用した[6]。中性分子状態(NH₃⋯H₂O)とイオン化状態(NH₄⁺⋯OH⁻)とは LJ パラメータの値が異なるため、反応経路上の各点ではこれらの値を内挿した LJ パラメータを用いることにした。

【結果と考察】

これまでの研究から、QM/MM 系での水溶液中溶質 H₂O 又は NH₃ 分子の構造最適化において、QM 溶質への M-PM3 パラメータ及び最適化 QM/MM 間 LJ パラメータの適用は、水和構造の再現性に対して大きく影響を与えることを明らかにした[6]。しかし、M-PM3 パラメータを適用しても、分子間での殻間反発相互作用の記述が上手く考慮されない。そこで、イオン化反応に対するポテンシャルエネルギー曲面の記述を改善するために、溶質分子対の M-PM3-MAIS パラメータを決定した。さらに、水溶液中溶質分子対に対する QM/MM-MD 計算を用いた FEG 法による構造最適化を実行する。当日の発表では、これまで詳細な理論的研究が行われてきた類似の溶液反応である、水のイオン解離反応 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ との比較により、イオン化反応の進行に伴う水溶液中溶質分子対の構造的な特徴について議論し、自由エネルギープロファイルから得られた活性化自由エネルギー及び反応自由エネルギーの計算値の妥当性を評価する予定である。

本研究は、科学技術振興機構 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] M. I. Bernal-Uruchurtu and M.F. Ruiz-Lopez, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 118 (2000).
- [6] Y. Koyano, N. Takenaka, Y. Nakagawa and M. Nagaoka, *Chem. Phys. Lett.*, *in preparation*.