

## 2P121

### グリシン-水クラスターについての経路積分分子動力学計算

○吉川武宏 (埼玉大院), 茂木春樹 (埼玉大院), 柿崎陽 (埼玉大院), 高柳敏幸 (埼玉大院)  
志賀基之 (原研), 立川仁典 (横浜市大理)

【序】 経路積分分子動力学法(PIMD)は, 環状に繋いだ複数の古典粒子の集まり(ビーズ)として核を表現することで, 分子やクラスターの振舞いを量的かつ熱的に捉えられる手法の一つである. 水素のような質量の軽い原子をもつ分子やクラスター系では, 零点振動やトンネル効果などの量子効果が重要になる. また, 水素原子は水素結合やプロトン移動にも関与するため, このような系の振舞いを表現するのに PIMD は有効である[1].

水素結合やプロトン移動が関係する分子系としてグリシン-水クラスター( $\text{Gly}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ )がある.  $\text{Gly}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  は水分子の配位数  $n$  が増えるにつれ, 中性構造から双性イオン構造に変化することが知られている[2]. これは, 周囲の水分子の環境がグリシンの構造を変化させることを意味する. この構造変化にはプロトン移動が関与するため核の量子性を取り入れる必要があるが, これまでの研究では核の量子性を考慮されていない. そこで本研究では  $\text{Gly}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-7$ ) に半経験的ポテンシャルを用いた PIMD を行い量子効果の重要性について議論した.

【方法】 半経験的分子軌道法の一つである PM6 法は, 安価な計算コストにも関わらず ab initio や DFT の計算精度と同程度の結果を与えてくれる. そのため, PM6 ポテンシャルを用いた PIMD を  $\text{Gly}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-7$ ) に対して行った. このとき, 温度は 200 K として 64 bead,  $\Delta t = 5.0$  a.u. (0.12 fs) で  $1-2 \times 10^6$  steps 分のサンプリングをした.

【結果と考察】 Fig.1 は PIMD により得られたそれぞれ  $\text{Gly}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$  の 3 次元プロット(上図)と 2 次元プロット(下図)である. 上図からは核の量子性を考慮すると  $\text{Gly}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$  における核, 特に水素原子は非常に大きく揺らいでいることが分かる. 下図からは  $\text{Gly}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$  はカルボキシル基と二つの水分子で水素結合した環の基本骨格を形成していることが分かる. この基本骨格は双性イオン構造以外の全てのクラスターに存在する. プロトン移動はこの骨格の水素結合を介して起こることが予想される.

Fig.2 は基本骨格でのプロトンの分布を表している.  $r_1$ ,  $r_2$  はカルボキシル基の二つの酸素原子  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$  からプロトンまでの距離であり,  $r_3$ ,  $r_4$  は  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$  原子にそれぞれ水素結合している水の酸素原子からの距離である.  $n=3$  において, (a)は  $r_1$ ,  $r_2$  がそれぞれ 1.1 Å, 1.8 Å 付近にシングルピークをもつ. これは, グリシンは  $n \leq 3$  では中性構造であることを示している. しかし,  $n=4-6$  では(a)はダブルピークをもつだけでなく, (b), (c)にもダブルピークをもつ. これはグリシンと基本骨格を作る二つの水との間で多段階のプロトン交換が起こっていることを意味している. ここには載せていないが,  $n=7$  では双性イオン構造

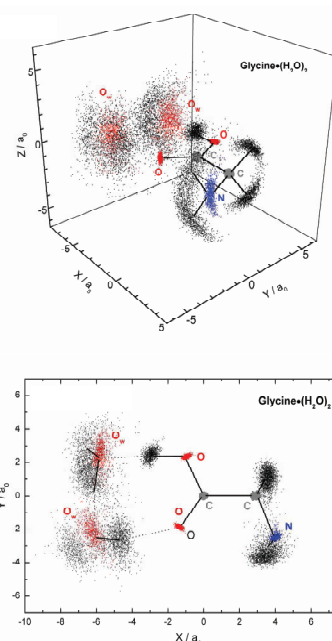


Fig.1 PIMD による  $\text{Gly}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$  の構造

を示す分布が得られている。

Fig.3 は、軸に  $r_1-r_4$ ,  $r_2-r_3$  をとることで、カルボキシル基の O 原子と水の O 原子の間にある H 原子がどちらに寄っているか表している。これより、 $n=5, 6$  におけるプロトン移動過程を記述できる。Fig.3 から、 $r_2-r_3 = 0.9$  Å 付近のピークは O<sub>1</sub> 側に H 原子のある中性構造、 $r_1-r_4 = 0.9$  Å 付近のピークは O<sub>2</sub> 側に H 原子がある中性構造を示している。さらに、左下のブロードなピークはグリシンにプロトンがついた構造(GlyH<sup>+</sup>·OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>*n-1*</sub>)を表している。Fig.3 からプロトン交換過程には少なくとも二つの機構が存在する。その一つは、プロトンが O<sub>1</sub>(または O<sub>2</sub>)側から水側へ移り、プロトンが水側から O<sub>2</sub>(または O<sub>1</sub>)側へ移る交換過程(S 過程)である。Fig.3 内で、中性構造を示す二つのピークを繋いでいる実線の矢印は S 過程を示す。 $n=5$  よりも  $n=6$  の矢印の曲率が大きくなっていることは、プロトン移動の自由エネルギー障壁が下がりグリシン側から水側へプロトンがより移りやすくなったことを意味している。もう一つは、水側からグリシン側にプロトンが移動し、グリシン側から水側にプロトンが移る過程 (AS 過程) である。以上から、プロトン交換過程には S 過程と AS 過程の二つが重要であることが分かった。これらは、核の量子性を考慮して初めて分かることである。

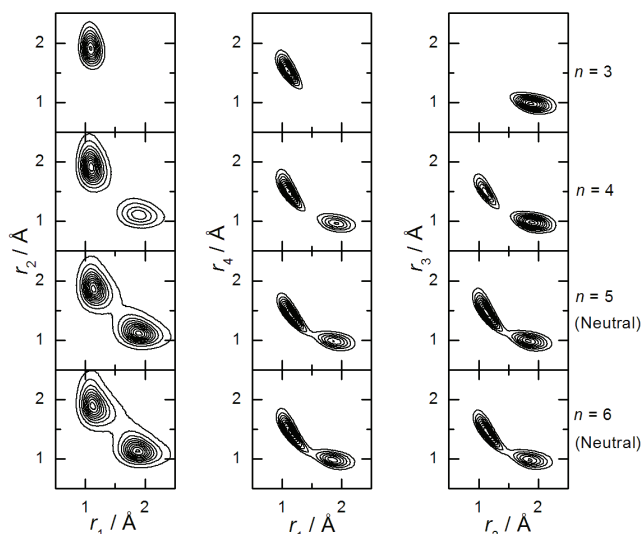
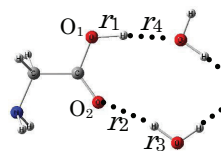


Fig.2 (a)  $r_1$  vs  $r_2$ , (b)  $r_1$  vs  $r_4$ , (c)  $r_2$  vs  $r_3$  の二次元等高線図

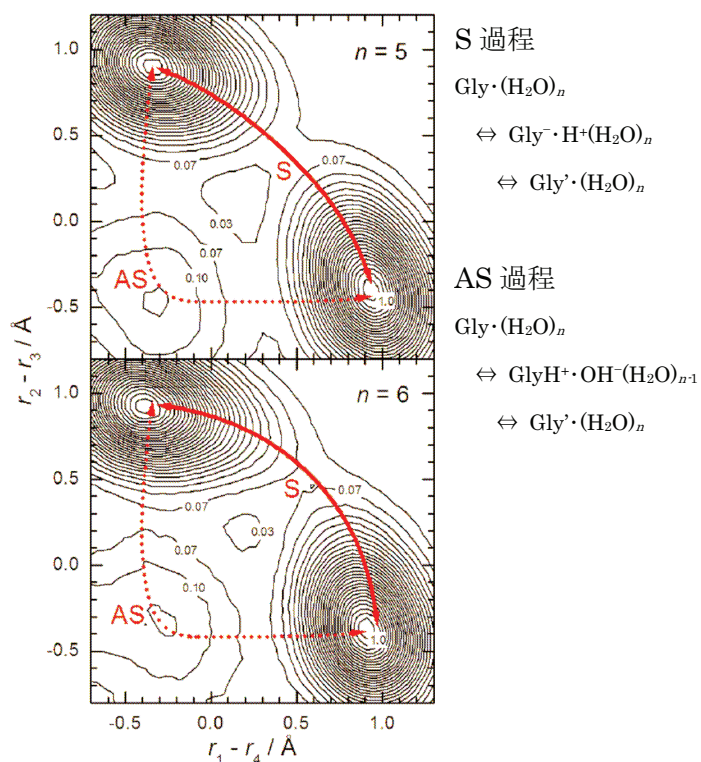


Fig.3  $n=5, 6$  での  $r_1-r_4$  vs  $r_2-r_3$  の二次元等高線図とそのプロトン交換過程

- [1] A. Kakizaki, H. Motegi, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 901 (2009) 1.  
 [2] S. M. Bachrach, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 3722.  
 [3] C. M. Aikens, M. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 12835.