

構造ゆらぎと化学反応に関する理論的研究

(阪大院・基礎工) ○ 重田育照

Theoretical studies on chemical reactions with structural fluctuation

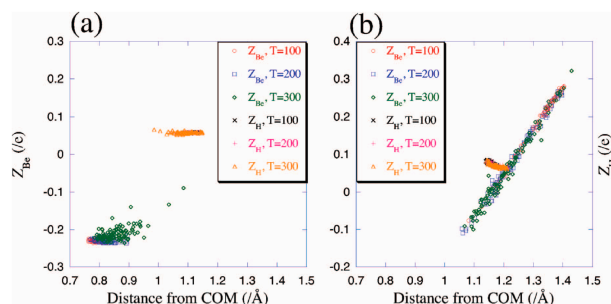
(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○ Yasuteru Shigeta

小さな孤立分子からナノマテリアルへと対象の広がりを見せる現代の分子科学は、より詳細に分子の動的な側面を明らかにすることも一つの大きな研究の流れとなってきた。つまり、従来の静的な分子構造・物性・反応の独立した概念から脱却し、それら3つを複合した時空間の分子機能制御へと問題が複雑化している。その複雑な系の動的特性から基本原理を抽出する事が理論分子科学に与えられた大きな使命であり、その解析手段が量子化学的分子動力学シミュレーションである。ナノスケールの領域での変化を記述する際には、小分子で重要であった、決定論的な「反応経路」が指標になるのではなく、(非)平衡過程としての「動学的効果」が重要な役割を果たすものと考え、これまで様々な研究を行ってきた。本講演は第5回分子科学会奨励賞記念講演として、これまでの研究を振り返りつつ、研究の将来像について述べる。以下では、代表的な幾つかの業績をまとめる。

(1) 分子内包フラレンの動的閉じ込め効果 (核の温度揺らぎと電子物性変化)

近年の合成技術の進展によって、籠状分子やメソポーラスやNaドーピングゼオライト等、ナノ空間を利用する様々な系が生み出されている。このようナノ空間に閉じ込められた分子には内部空間に於ける運動の自由度が存在する。その特徴は、多くの準安定構造とそれらをつなぐ反応経路が無数に存在する点である。我々は分子とその複合体の示す動的ゆらぎを計算科学によって解明し、ダイナミクス-機能相関という新しい概念を構築したいと考えた。

そのような動的な閉じ込め効果が重要な系として、フラレン内に水素分子とBe原子が内包されている系の理論計算を行った。特に、 C_{60} 内でのBe原子の動的な振る舞いを調べるため、有効電荷の時間変化を半経験的QM/MM分子動力学法により解析し、温度と有効電荷や内部運動の関係を明らかにした。内包水素分子数が $n=1$ (図1a) の時には電荷揺らぎの温度変化も小さく、水素分子数が $n=2$ (図1b) の場合には全ての温度領域において電荷揺らぎが非常に大きく、さらに温度変化によって、その分布のピーク位置が変化することを明らかにした。また、その原因は形状に特徴的な運動と密接に関係すると言う、閉じ込め系において普遍的な現象を見いだした[1, 3]。

図1 : C_{60} 内でのBeのPESと有効電荷の動的相関(a) $n=1$, (b) $n=2$

(2) キュミュラント動力学理論の構築 (核の量子揺らぎ・熱揺らぎの基礎理論)

分子はゼロ温度においても静止しておらず、零点振動をしている。これは最も基本的な量子力学的効果である。しかし、動的な現象を解析するために現在広く行われている分子動力学計算では、核の運動は古典力学を用いて記述しているため、核の量子効果については範疇外であり、IRやラマン等の振動分光で捉えられる分子内振動すら近似的にしか取り扱う事は出来ない。そこで、我々は準量子キュミュラント動力学法を提唱した。この理論は、座標・運動量に加え、新たに量子揺らぎ (もしくは熱ゆらぎ) の変数を取り入れた、古典力学の自然な拡張になっており、今までの概念も包含している。例えば静的な理論として、量子論的な拡張変数を導入したポテンシャル超曲面解析による量子トンネル経路の探索や、基準振動解析の確立、また動的な理論として、核酸塩基対の水素結合における軽水素と重水素置換体の動力学的安全性 (量子動的同位体効果) を解析する方法論を確立した[2, 3]。最近は、古典統計力学的アンサンブルを評価する方法として、本手法を拡張している。

(3) 自由エネルギー解析による複雑系化学反応解析 (反応における揺らぎの重要性)

タンパク質や固体表面・界面での複雑で多段階の化学反応、ソフトマターや自己組織化複合体などの構造が柔軟な系における化学反応は、実験的にも非常に注目を集めており、反応過程の詳細において分子描像が求められている。しかし、反応に寄与する自由度が多くなると、化学反応においても揺らぎの効果が無視出来なくなり、従来行われている静的なポテンシャルエネルギー曲面解析を超えた動力的な取り扱いが必要となる。我々は、メタダイナミクス法に基づく自由エネルギー解析を様々な系に対して行い、複雑な化学反応の詳細な解析を行った[4,5]。例として、図2右側の2,4 Pentanediol-Tetheredは分子内ケテン-オレフィン[2+2]環化付加反応を起こし、99%の割合で図左側に示した一方の異性体が生成する事が実験によって報告されている。通常のポテンシャルエネルギー解析では、2つの異性体のエネルギー差は殆どなく、99%の選択性の理由は不明であった。メタダイナミクス法に基づく自由エネルギー解析により、柔軟な構造を持つオレフィン部分の動力的分布 (エントロピーの効果) が、片方の選択的生成に寄与する事を明らかにし、反応における揺らぎの重要性を指摘した[5]。

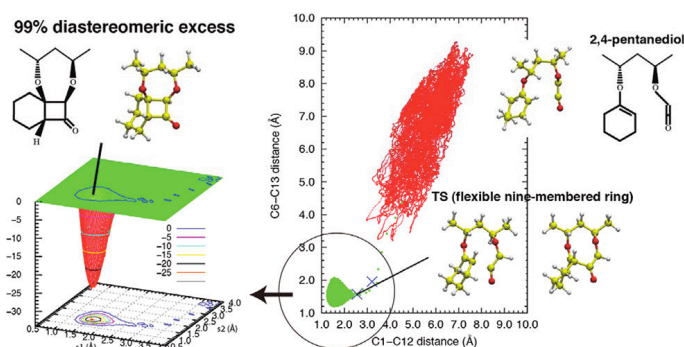


図2 自由エネルギー解析と反応座標における相空間分布

[参考文献] [1] Y. Shigeta, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.*, **123** (Comm.), 131101 (2005). [2] Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **125**, 244102 (2006). [3] Y. Shigeta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (Award Accounts), 1323 (2009). [4] K. Kamiya, Y. Shigeta, *Biochim. Biophys. Acta.*, **1807**, 1328-1335 (2011). [5] K. Kamiya, T. Matsui, T. Sugimura, Y. Shigeta, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 1168 (2012).