

*ab initio* 経路積分分子動力学法を用いたマレイン酸水素の  
分子内水素結合の解析

(横浜市大院生命ナノ<sup>1</sup>、理研 AICS<sup>2</sup>) 川島雪生<sup>1,2</sup>、立川仁典<sup>1</sup>

*ab initio* path integral molecular dynamics study on the  
intramolecular hydrogen bond of hydrogen maleate

(Yokohama City University<sup>1</sup>, RIKEN AICS<sup>2</sup>) Yukio Kawashima<sup>1,2</sup>, Masanori Tachikawa<sup>1</sup>

【序論】通常の水素結合よりも結合長が短く、プロトン移動反応の障壁が低い低障壁水素結合は、生体分子におけるプロトン移動反応において重要な役割を果たすことが示唆されており、注目を集めている。マレイン酸水素  $\text{H}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO})^-$  の分子内水素結合 ( $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ ) はプロトン移動反応の障壁が低く、低障壁水素結合の研究にもよく用いられている。しかしながら、プロトン移動反応の詳細やダイナミクスについては依然明らかにされていないことが多い。例えば、非弾性中性子散乱の実験において平面構造 (Figure 1(a)や(b)) 以外に面外に歪んだ安定構造 (Figure 1(c)) が存在することを示唆する結果が得られている [1] が、理論計算では未だにその構造が確認されていない。それは、低障壁水素結合のようにプロトンが重要な役割を果たす系を正確に記述するためには核の量子揺らぎの効果をとり込むことが必要不可欠である [2] のに対して、それを効率よく理論計算に取り込むことが難しいからである。本研究では、核の量子揺らぎの効果を効率よく取り込むことが可能な *ab initio* 経路積分分子動力学法を用いてマレイン酸水素の分子シミュレーションを実行し、水素結合の構造や分子全体の運動に核の量子揺らぎの効果がどのような影響を与えるか解析を行った [3]。また、本研究では特に面外に歪んだ構造の安定性について調査を行った。

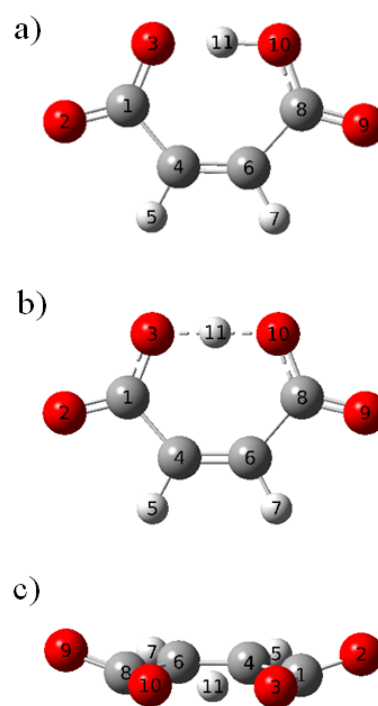


Figure 1 マレイン酸水素の構造: a) 静的な電子状態計算における最安定構造と b) 水素移動反応における遷移状態の構造、ならびに、c) 面外に歪んだ構造

【計算方法】経路積分分子動力学法 (以下、PIMD) では、量子粒子  $N$  個をそれぞれ  $P$  個の古典粒子 (ビーズ) として扱うことにより、核の量子揺らぎを表現する。本研究ではマレイン酸水素の NVT アンサンブルを発生させるために Nosé-Hoover chain を熱浴として用い、温度を 300 K、ビーズ数を 16 個、タイムステップを 0.1 fs とし、100,000 ステップの分子シミュ

レーションを実行した。電子状態計算には  $\omega$ B97XD/6-31G\*\*を用いた。分子内水素結合を形成する酸素原子には *diffused* 関数を追加した。本研究では核の量子揺らぎの温度効果について調べるために温度を 150 K、ビーズ数を 32 個とした分子シミュレーションも実行した。さらに、同位体効果について調べるために、 $\text{D}(\text{OOC-CD}=\text{CD-COO})^-$ についても分子シミュレーションを行った。また、比較のため、通常の *ab initio* 分子動力学シミュレーション (以下、AIMD) も実行した。

【結果・考察】まず、通常の静的な電子状態計算でプロトン移動反応の反応障壁について計算したところ、0.12 kcal/mol と非常に低い障壁であることが確認できた。次に、分子シミュレーションにおけるプロトン移動反応障壁を見積もった。新たに  $\delta_{\text{OH}} = R_{\text{O}_3\text{H}_{11}} - R_{\text{O}_{10}\text{H}_{11}}$  という反応座標を定義し、その  $\delta_{\text{OH}}$  と  $R_{\text{O}_3\text{O}_{10}}$  の二次元自由エネルギー曲面を構築した。 $\delta_{\text{OH}}=0$  は Figure 1(b)のようにプロトンが水素結合の中央に存在し、 $\delta_{\text{OH}}$  の絶対値が大きいと Figure 1(a)のようにプロトンは水素結合の両端の酸素に局在化する。AIMD と PIMD の曲面をそれぞれ Figure 2(a)と(b)に示す。AIMD ではプロトンは水素結合の両端の酸素原子に局在化し、プロトン移動反応の障壁が存在することが分かる。AIMD では温度揺らぎの効果が取り込まれているが、温度揺らぎの効果だけではプロトン移動反応の障壁を克服出来ない。その一方で、PIMD ではプロトンが水素結合の中央に分布することが分かる。核の量子揺らぎの効果により、プロトン移動反応の障壁が無くなったことが分かる。核の量子揺らぎが水素結合構造に大きな影響を与えていることが確認できた。さらに、分子の運動の解析を行ったところ、核の量子揺らぎの効果がマレイン酸水素の面外に歪んだ構造に顕著な影響を与えていることが確認できた。解析の詳細は当日報告する。

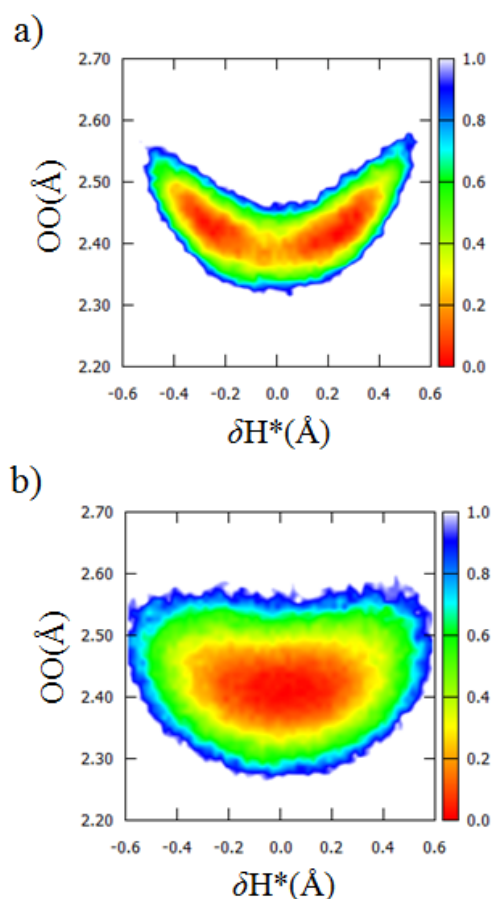


Figure 2 マレイン酸水素の分子シミュレーションで得られた  $\delta_{\text{OH}}$  と  $R_{\text{OO}}$  の二次元自由エネルギー面: a) AIMD と b) PIMD

[1] F. Fillaux, N. Leygue, J. Tomkinson, A. Cousson, W. Paulus, Chem. Phys., 244, 387-403 (1999).

[2] K. Suzuki, M. Shiga, M. Tachikawa, J. Chem. Phys., 129, 144310 (2008).

[3] Y. Kawashima, M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett., 571, 23-27 (2013).