

水和自由エネルギーと配位数を再現する イオン-水相互作用の古典力場モデル

岡大基礎研

○矢ヶ崎琢磨, 松本正和, 田中秀樹

Classical ion-water force field parameters determined to reproduce the hydration free energy and the coordination number

○Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, Hideki Tanaka

Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, Japan

【Abstract】 We determine Lennard-Jones parameters for Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , F^- , Cl^- , Br^- , and I^- in aqueous solutions of SPC/E water. Although the coordination number of ion is an important characteristic property of ion hydration, it has been rarely used in optimization of ion-water interaction parameters for monovalent ions because of the low accuracy of experimental data. Instead, we choose the coordination numbers of quantum mechanical molecular dynamics simulations, which are presumably more reliable than experimental data, as the parameterization targets together with the experimental hydration free energies, ion-water distances in aqueous solutions, and potential energies of salts. The obtained parameter set is compared with 11 previous ion-water parameter sets. We also discuss limitations of the 12-6-1 type potential.

【序】 イオンの水和は、化学反応、生体機能、大気現象など、様々な過程で重要な役割を果たす。これらの現象の微視的機構を解析する有力な手法の一つが分子動力学 (MD) シミュレーションである。シミュレーション結果は、使用した相互作用モデルに強く依存する。近年は量子化学的な力場を用いたシミュレーションも行われているが、その計算コストは非常に高く、大規模系や遅い現象に適用することはできない。このような系には、Lennard-Jones 相互作用と点電荷からなる 12-6-1 型の古典的な相互作用が用いられる。

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

単原子イオンの電荷の値は決まっているため、残されたパラメータは ε_{ij} と σ_{ij} の二つになる。力場パラメータは、通常、何らかの実験値を再現するように決定される。イオンの場合、水和自由エネルギーが使われることが多い。他にも、イオン-酸素距離や拡散係数などが使われている。イオンの周りの水の配位数は、イオン-酸素距離と並び水和を特徴づける重要な量である。しかしながら、一価のイオンについては、比較的弱い相互作用のために実験値の精度が良くなく [1]、それゆえ力場作りにはほとんど用いられていなかった。一方、近年の QM/MM や CPMD 計算により、多くの一価イオンについてある程度一致した配位数が示されている [2, 3]。本研究では、QM 計算による配位数の値と、実験の水和自由エネルギー、イオン-酸素距離、塩のエンタルピーを再現するイオンの LJ パラメータを探索する。

【方法】

水のモデルには SPC/E を用いる。はじめに、Acceptance ratio (AR) 法を用いて、 $\epsilon = 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\sigma = 0.8 \text{ nm}$ の一価イオンの水和自由エネルギーを求める[4]。次に溶質イオンの ϵ と σ を少しずつ変化させて、それに伴う自由エネルギー変化を見積もる。これにより、あるイオンの水和自由エネルギーの実験値を再現する ϵ と σ の関係式を構築することができる。この (ϵ, σ) 空間上の等水和自由エネルギー線に沿った何点かについてイオンの動径分布関数を計算する。得られた結果から、配位数と ϵ の関係式を作る。同時にイオン-酸素距離についても関係式が作られる。ひとたびこれらの関係式が得られれば、その後は MD 計算なしに、任意の ϵ について実験の水和自由エネルギーを再現する σ の値と、その LJ パラメータによるイオン-水距離と配位数を得ることができる。

5つのアルカリイオン(Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)と4つのハロゲン化物イオン(F^- , Cl^- , Br^- , and I^-)から、20の塩の組み合わせができる。塩のエネルギーは非常に短い MD シミュレーションで計算することができる。実験の水和自由エネルギーを再現する様々な LJ パラメータの組み合わせについて塩の MD を行い、配位数、イオン-酸素距離、塩のエネルギーを可能な限りよく再現する組み合わせを探し出す。

【結果・考察】

アルカリイオンとハロゲン化物イオンについては、多くの既存のパラメータセットが存在する。水和自由エネルギー、配位数、イオン-酸素距離、塩のエネルギーについては、狙い通り、我々のモデルは他のモデルより目的値を良く再現する。パラメータ作りの比較対象として用いていない拡散係数、水和エントロピー、塩の格子定数についても、我々のモデルは他のモデルと遜色ない結果を示す。

パラメータを調整する上で、12-6-1 タイプの力場にはいくつかの限界があることが明らかになった。一つは、ハロゲン化物イオンの配位数である。多くの実験と QM 計算により、 F^- の配位数は5かそれより小さいと報告されている。ところが、12-6-1 タイプの力場では、水和自由エネルギーを再現しようとするかぎり、どのように LJ パラメータを変えたとしても F^- の配位数は6.2より小さくはならない。他のハロゲン化物イオンについても、その程度は小さくなるが、QM 計算より配位数が小さくなる傾向がある。他にも、イオン-酸素距離と配位数を同時に再現することが一般には不可能なことや、拡散係数を実験と一致させることができないことなどが明らかになった。これらは多体相互作用をあらわに考慮しなければ再現できない物性なのだと思う。

【参考文献】

- [1] H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.* **93**, 1157 (1993).
- [2] C. N. Rowley and B. Roux, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3526 (2012).
- [3] A. Bankura, V. Carnevale, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **138**, 014501 (2013).
- [4] C. H. Bennett, *J. Comput. Phys.* **22**, 245 (1976).

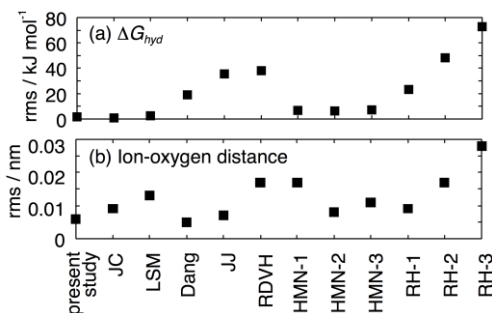


Fig. 1. Deviations from experimental data for (a) hydration free energy and (b) ion-oxygen distance.

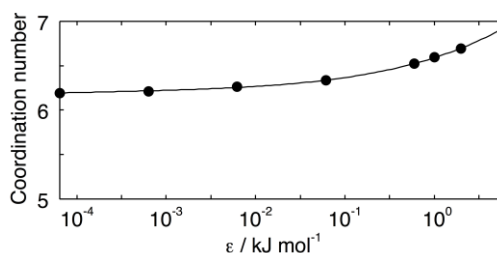


Fig. 2. Coordination number of F^- against the LJ epsilon value.