

(名大院人情) ○大石祐貴・永江有起彦・長尾浩道・長岡正隆

【序】 化学反応において、安定状態及び遷移状態を特定することは、分子の反応性に関する知見を得る上で大変重要である。しかし、溶液中の化学反応においては、多数の溶媒分子群の中で結合の開裂及び生成の過程を考慮しなければならず、これらの状態の特定は困難である。本研究では、QM/MM-MD シミュレーションを用いた自由エネルギー勾配法(free energy gradient (FEG) method) [1, 2]により、水溶液中のアンモニア水クラスターの安定状態及び遷移状態について構造最適化を実行することで、アンモニア分子の水溶液中でのイオン化過程の研究を行った。また、QM/MM 法と溶媒を均一な誘電体として取り扱う COSMO (conductor-like screening model)法[3]との比較により、溶媒効果に関する微視的考察及び凝集系における構造最適化に関する本方法の妥当性を検討した。

【理論と方法】

A. 計算方法

水溶液中でのアンモニア水クラスターに関して、 $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ (1:1)を量子力学的(PM3 法及び AM1 法)に、溶媒水分子を 241 個の TIP3P 水分子として分子力学的に取り扱い、FEG 法を適用した NVT 一定の QM/MM-MD シミュレーションを実行した。一辺 19.34Å の立方体の基本セルに対する周期境界条件の下で、能勢・フーバー鎖アルゴリズムにより温度を 300K に制御した。時間刻みは 0.1fs とし、平衡化後の 3ps に関してサンプリングを行った。すべての MD シミュレーションには ROAR2.0 を使い、QM-MM 原子間のレナード・ジョーンズパラメータは、Ruiz-López らにより開発された方法 1[4]に従った。

B. 統計摂動法

統計摂動法により、溶質構造 $\mathbf{q}^s$ が $\mathbf{q}_i^s$ から $\mathbf{q}_{i+1}^s$ へ変化した時の自由エネルギー変化 ΔG_i は以下の式により得られる。

$$\Delta G_i = G_{i+1} - G_i = -k_B T \ln \left\langle \exp \left[-\beta \left\{ V_{\text{RS}}(\mathbf{q}_{i+1}^s) - V_{\text{RS}}(\mathbf{q}_i^s) \right\} \right] \right\rangle_i \quad (1)$$

ここで、 $\beta = 1/k_B T$ 、 $V_{\text{RS}}(\mathbf{q}_i^s)$ は $\mathbf{q}_i^s$ における溶質のポテンシャルエネルギーと溶媒-溶質相互作用エネルギーの和で、以下で表される。

$$\begin{aligned} V_{\text{RS}} &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{QM}} + \hat{H}_{\text{QM/MM}} | \Psi \rangle \\ &= V_{\text{R}} + \langle \Psi | \hat{H}_{\text{QM/MM}} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

C. 自由エネルギー勾配(FEG) 法

MD 計算においては、全ての溶媒分子から溶質の各自由度に働く力が各時間刻み毎に計算される。自由エネルギー面(FES)上で溶質に働く力(すなわち自由エネルギー面の勾配に負符号をつけた値)は、その力の時間平均を取ることで $\mathbf{q}^s$ の関数として得られる。

$$\mathbf{F}^{\text{FE}}(\mathbf{q}^s) = -\frac{\partial G(\mathbf{q}^s)}{\partial \mathbf{q}^s} = -\left\langle \frac{\partial V_{\text{RS}}(\mathbf{q}^s)}{\partial \mathbf{q}^s} \right\rangle \quad (3)$$

ここで $G(\mathbf{q}^s)$ は自由エネルギー関数であり、(3)式に基づき FES における最適化構造の探索が可能になる。

【結果と考察】

まず、気相中において PM3 レベルで最適化した $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{H}_2\text{O}$ を初期構造とし、FEG による水溶液中での構造最適化を行った。図 1 に最適化過程における自由エネルギー変化 ΔG と 溶質のポテンシャルエネルギー変化 ΔV_{R} を示した。第一ステップで ΔG は急激に約 -0.3 kcal/mol 減少し 9 ステップ目ではほぼ収束した。実際、二乗平均 (root mean square; RMS)

力は8ステップ目で十分小さくなったため、8ステップ目の構造を最安定構造と考えた。対照的に ΔV_R は初期構造から増加しているが、これは溶質の分極に伴ったポテンシャルエネルギーの増加に反して、水和による溶質のエネルギー安定化がそれを上回り、全体として自由エネルギーの安定化が得られていることを示す。

一方、誘電体モデルであるCOSMO法[3]による最適化構造と比較した場合、O6-H7間の結合長を除いてFEG法により得られた構造は気相中での構造と比較して変化が少なく、気相中の構造により近いことが確認された。これは、COSMO法では溶媒を連続で均一な誘電体として近似しているために、ミクロスコピックな溶媒和エントロピーの影響を過小評価していることが主な原因と考えられる。ミクロ溶媒和エントロピーを考慮した場合、周囲の水分子は $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 全体と水和するよりも、むしろ局所的にH7と強く水素結合する。その結果、FEG法により得られた最適化構造は、COSMO法によるものと比べてO6-H7間の結合長が長くなったと考えられる。

気相中及び水溶液中における各種計算方法により得られた溶質の電荷を表1に示した。この結果から、水溶液中では水の大きな誘電率により双極子モーメントが大きくなる点と、ミクロ溶媒和エントロピー効果を考慮しない誘電体モデルでは分極による自由エネルギーの安定化を過大評価している点が明らかとなった。また、この表1のように、PM3法は NH_3 の電荷に関してB3LYP法の結果を再現することが困難であることが判明したため、PM3法のパラメータの最適化を行った。

当日は、ポテンシャルにAM1法を用いた場合及び最適化したパラメータを用いた場合の安定状態や遷移状態の構造について示し、アンモニア分子の水溶液中でのイオン化過程について議論する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Okuyama-Yoshida, K. Kataoka, M. Nagaoka and T. Yamabe, J. Chem. Phys. **113** (2000) 3519.
- [2] H. Hirao, Y. Nagae and M. Nagaoka, Chem. Phys. Lett. **348** (2001) 350.
- [3] A. Klamt and G. Schüürmann, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2** (1993) 799.
- [4] F. J. Luque, N. Reuter, A. Cartier and M. F. Ruiz-López, J. Phys. Chem. A **104** (2000) 10923.
- [5] Y. Nagae, Y. Oishi, N. Naruse and M. Nagaoka, J. Chem. Phys. *in press*.

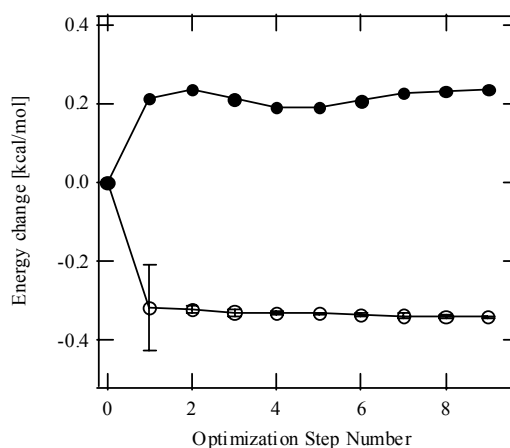


図1 最適化過程におけるエネルギー変化

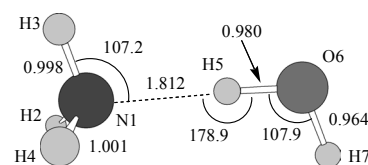


図2 $\text{NH}_3\cdots\text{H}_2\text{O}(1:1)$ の最適化構造

表1 $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 分子対の原子電荷および双極子モーメント

	PM3	B3LYP/ 6-31G(d)	COSMO (PM3)	SCRF(CPCM) B3LYP/ 6-31G(d)	FEG (PM3)
N1	-0.066	-0.907	0.013	-0.951	0.023
H2	0.032	0.317	0.021	0.343	0.017
H3	0.033	0.318	0.021	0.344	0.033
H4	0.038	0.324	0.021	0.343	-0.010
H5	0.226	0.432	0.252	0.436	0.260
O6	-0.436	-0.845	-0.566	-0.905	-0.655
H7	0.174	0.361	0.238	0.390	0.332
Dipole ^a	3.485	4.178	4.109	4.980	4.004

^a 単位: D