

2Tp02 自由エネルギー勾配法を用いた凝縮相ダイナミクスの研究

(名大院情報科学) 長岡正隆

【序論】 我々が日常的に目にする化学現象の多くは、溶液中や界面で起こっている。その際、溶媒や界面は着目する反応中心に対して反応場を与える。孤立分子の安定構造や遷移状態構造が反応予測に重要な情報を提供するのと同様に、凝縮相分子の平衡構造の知見は凝縮相反応にとって重要な情報をもたらす。我々はこれまでに凝縮相分子の構造最適化法として、自由エネルギー勾配法を提案し、水溶液中分子の安定状態や遷移状態の構造最適化を実行してきた[1-3]。本講演では、自由エネルギー勾配法の概要を説明し、その適用例から得られたいくつかの結果を紹介する。

【理論と方法】 溶液反応の分子動力学(MD)シミュレーションでは、溶質分子の各原子に溶媒分子群から及ぼされる力を時々刻々計算している。この力の時間平均をとると、自由エネルギー面 $G(\mathbf{q}^S)$ 上の力

$$\mathbf{F}^{\text{FE}}(\mathbf{q}^S) = -\partial G(\mathbf{q}^S) / \partial \mathbf{q}^S = -\left\langle \partial V_{\text{RS}}(\mathbf{q}^S) / \partial \mathbf{q}^S \right\rangle_{\text{time}} \quad (1)$$

が溶質分子構造 $\mathbf{q}^S$ の関数として求めることができる[2]。ここで、 $V_{\text{RS}}(\mathbf{q}^S)$ は溶質分子内ポテンシャルエネルギーと溶質溶媒間相互作用エネルギーとの和を表わす。また $\langle \dots \rangle_{\text{time}}$ は時間平均を表わすが、平衡系ではアンサンブル平均

$$\langle \dots \rangle_{\text{B}} = \int d\mathbf{q}^{\text{B}} (\dots) \exp(-\beta V) / \int d\mathbf{q}^{\text{B}} \exp(-\beta V) \quad (2)$$

に等しい。ここで、 $\mathbf{q}^{\text{B}}$ は溶媒分子群全体の座標を表わす。また V は、溶質分子構造 $\mathbf{q}^S$ を固定した条件下で得られる溶液全体のポテンシャルエネルギーで、相互作用の評価にハイブリッド QM/MM 法を採用すると、

$$V = V_{\text{RS}}(\mathbf{q}^S, \mathbf{q}^{\text{B}}) + V_{\text{MM}}(\mathbf{q}^{\text{B}}), \quad V_{\text{RS}}(\mathbf{q}^S) = \langle \Psi | \hat{H}_{\text{QM}} + \hat{H}_{\text{QM/MM}} | \Psi \rangle = V_{\text{R}}(\mathbf{q}^S) + \langle \Psi | \hat{H}_{\text{QM/MM}} | \Psi \rangle \quad (3)$$

と表現できる。 V_{MM} は溶媒分子群のポテンシャルエネルギーを表わす。

平衡MD計算を繰り返して溶質分子構造を更新($\mathbf{q}_{i+1}^S = \mathbf{q}_i^S + \Delta \mathbf{q}_i^S$)して、或る n_{opt} 番目の更新でゼロ勾配条件 $\langle \partial V_{\text{RS}}(\mathbf{q}^S) / \partial \mathbf{q}^S \rangle_i \approx 0$ が、十分精度良く満たされれば溶質分子の構造最適化が達成され安定平衡状態が求まる。このとき、力釣り合い条件

$$\left\langle \frac{\partial V_{\text{R}}(\mathbf{q}^S)}{\partial \mathbf{q}^S} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H}_{\text{QM}} | \Psi \rangle}{\partial \mathbf{q}^S} \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H}_{\text{QM/MM}} | \Psi \rangle}{\partial \mathbf{q}^S} \right\rangle \quad (4)$$

が成り立ち、溶質自身のポテンシャル勾配と、溶媒が溶質原子に及ぼす力とが釣り合う。

一方、溶質分子の構造 $\mathbf{q}_i^S$ から $\mathbf{q}_{i+1}^S$ への最適化過程に伴う自由エネルギー変化 ΔG_i は、溶質構造 $\mathbf{q}_i^S$ の下でアンサンブル平均を用いて統計摂動法[4,5]により与えられる。こうして $\mathbf{q}_0^S$ から最適化構造 $\mathbf{q}_{n_{\text{opt}}}^S$ までの安定化自由エネルギーは、 $\Delta G_{\text{stabi}} = \sum_{i=0}^{n_{\text{opt}}} \Delta G_i$ で得られる。

【結果と考察】 A. 水溶液中アンモニア-水分子対の構造最適化 [6] 水溶液中のアンモニア-水分子対 ($\text{H}_3\text{N} \dots \text{H}_2\text{O}$) の構造最適化を実行した。QM/MM法としては、Ruiz-López等の方法 1 [7]

に従って、 $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 対にはPM3ハミルトニアンを、溶媒水分子にはTIP3Pモデルを用いた。図1に、最適化ステップ毎の二乗平均変位を示した。第8ステップまでに分子対構造が最適化されている様子がわかる。図2には最適化構造を示した。N原子と水素結合していないH原子を含むOH結合が孤立分子対よりも長くなり、溶媒水系のミクロ構造を考慮した結果生じた現象と解釈できる。これは簡単な誘電体モデルでは再現できない。

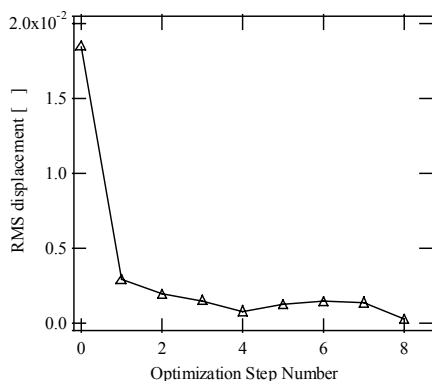


図1．最適化ステップ毎の二乗平均変位

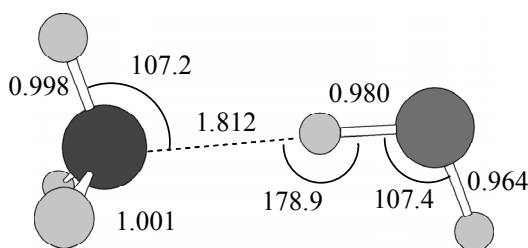


図2． $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 対の安定状態構造
(結合長: Å、結合角: 度)

B. $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$ (遷移状態完全最適化の最初の例) [8] 自由エネルギー勾配法を用いて、水溶液中メンシュトキン反応 $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{H}_3\text{NCH}_3^+ + \text{Cl}^-$ に対する遷移状態構造を求めることに成功した(図3) [8]。また気相中に比べて水溶液中の反応経路では遷移状態が反応系よりも大きくずれ、より電荷分離するように構造変形することが示された(図4)。

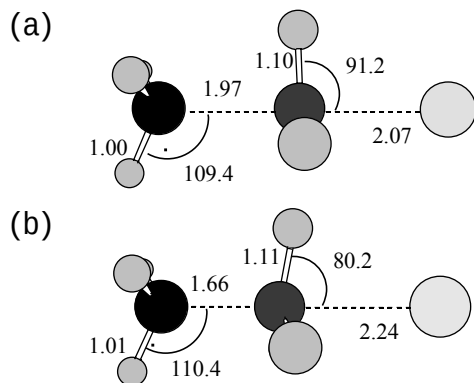


図3．メンシュトキン反応の(a)安定状態構造と(b)遷移状態構造(結合長: Å、結合角: 度)

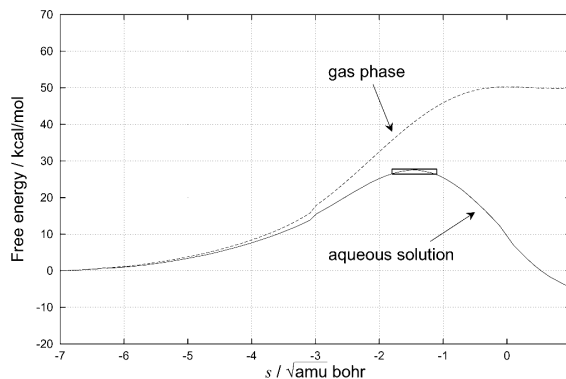


図4．気相と水溶液中におけるメンシュトキン反応 $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{H}_3\text{NCH}_3^+ + \text{Cl}^-$ の自由エネルギープロファイル

【参考文献】

- [1] N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka and T. Yamabe, *Int. J. Quantum Chem.* **70** (1998) 95.
- [2] M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida and T. Yamabe, *J. Phys. Chem.* **A102** (1998) 8202.
- [3] N. Okuyama-Yoshida, K. Kataoka, M. Nagaoka and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 3519.
- [4] R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1420.
- [5] U. C. Singh, F. K. Brown, P. A. Bash and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1607.
- [6] Y. Nagae, Y. Oishi, N. Naruse and M. Nagaoka, *J. Chem. Phys.*, 印刷中.
- [7] F. J. Luque, N. Reuter, A. Cartier and M. F. Ruiz-López, *J. Phys. Chem.* **A104** (2000) 10923.
- [8] H. Hirao, Y. Nagae and M. Nagaoka, *Chem. Phys. Lett.* **348** (2001) 350.