

1C11 自由エネルギー勾配法による水溶液中アンモニアのイオン化過程に関する理論的研究

(名大院情報科学) 永江有起彦・大石祐貴・長岡正隆

【序】

化学反応において、その反応経路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が、凝集系における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) [1-3]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の構造最適化を行い、自由エネルギー面上での反応経路を求めた。また、イオン化の活性化自由エネルギーから求められる反応速度定数について他の理論的手法及び実験値との比較、また、溶媒効果による基準振動のシフトについて検討した。

【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、 $\text{NH}_3 \dots \text{H}_2\text{O}$ (1:1)を量子力学的(PM3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を用い、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[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。

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

ここで、 $\mathbf{b} = 1/k_B T$ 、 $V_{\text{RS}}(\mathbf{q}_i^s)$ 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、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、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によって \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上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 $\text{H}_3\text{N}\dots\text{H}_2\text{O}$ を初期構造とし、アンモニア分子の窒素と水分子の水素原子の距離を反応座標に取り、反応座標上の各構造を水溶液中で FEG 法により最適化を行うことで、水溶液中アンモニアのイオン化反応を調査した。図 1 は気相及び水溶液中でのイオン化反応におけるエネルギー変化を示したものであり、図 2 は FEG 法により求められた水溶液中における遷移状態の構造である。気相でのイオン化ではポテンシャルエネルギーが右上がりになっているが、FEG 法及び誘電体モデルである COSMO 法では遷移状態が確認された。イオン化に伴い $\text{H}_3\text{N}\dots\text{H}_2\text{O}$ の分極が増加し、極性溶媒である周囲の水分子との相互作用が強化されたことが安定化の主な原因と考えられる。

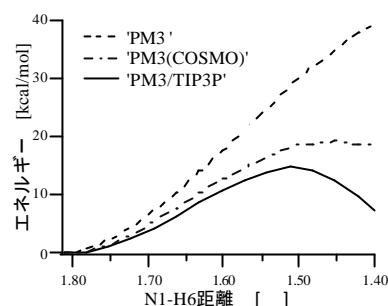


図 1 イオン化反応におけるエネルギー変化

溶媒効果は、 $\text{H}_3\text{N}\dots\text{H}_2\text{O}$ の基準振動のなかでも特に相対運動起源のモードに大きな影響を与え、図 3 に見られるように気相中と比較して高振動側へのシフトが確認された。高振動側へのシフトは、溶媒との相互作用により結合がタイトになったことが原因であり、実際に安定構造よりも分極が進んだ遷移状態により大きなシフトが確認された。

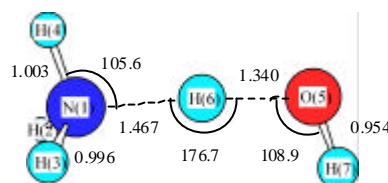
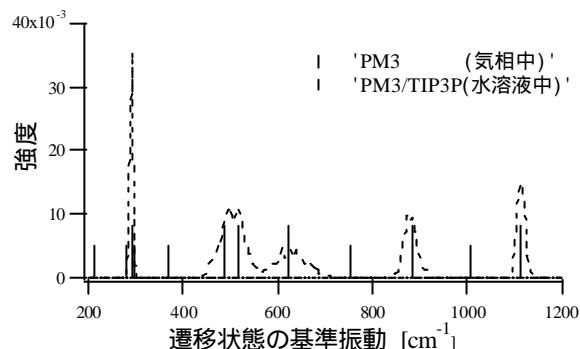
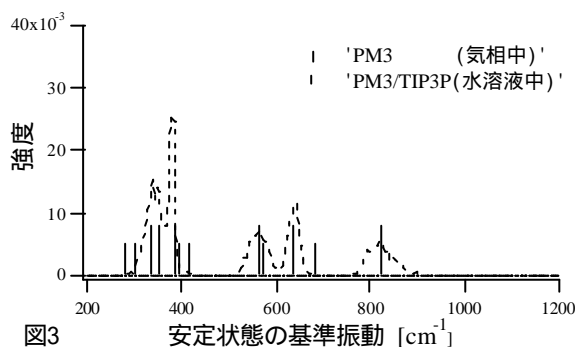


図 2 水溶液中での $\text{NH}_3\dots\text{H}_2\text{O}(1:1)$ の遷移状態



また、図 1 の水溶液中アンモニアのイオン化反応の活性化自由エネルギー 15.7kcal/mol 及び速度定数式(4)より、頻度因子 A の常用対数 $\log A = -4.7$ が得られた。

$$K_a = \frac{k_f}{k_b} = \frac{A \exp(-\Delta G_f / RT)}{A \exp(-\Delta G_b / RT)} = 1.74 \times 10^{-5} \quad (4)$$

当日は、溶媒効果による基準振動のシフト、及びイオン化の活性化自由エネルギーから求められる反応速度定数について他の理論的手法及び実験値との比較について詳細な議論をする予定である。

【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] Y. Nagae, Y. Oishi, N. Naruse and M. Nagaoka, J. Chem. Phys. **119** (2003) 7972.
- [4] F. J. Luque, N. Reuter, A. Cartier and M. F. Ruiz-López, J. Phys. Chem. A **104** (2000) 10923.