

3P103 積分方程式理論における溶媒和自由エネルギー表式の比較と検討
(名大院情報科学) 佐藤 和人 天能 精一郎

序文

工業的、生化学的に化学反応は溶液中でおこるものが多く、溶媒効果の解析は極めて重要性のあるテーマである。積分方程式の一つであるRISM理論[1]では、相互作用点の集合として分子間相互作用が表現され、平衡統計力学的手法として一定の発展がなされてきた。本研究ではRISM理論を用いて各エネルギー表式別に溶媒和自由エネルギーを計算し、実験値およびシミュレーションによってもとめられた厳密解との比較を行った。また、徳島大学の中馬らが分配係数 $\log P$ の研究[2]を行っているので、その結果をより詳細に検討する為に、分配係数に関してもエネルギー表式別に比較を行った。

方法

溶質分子の構造最適化と部分電荷の計算をHF/6-311+G**レベルで行った。population解析はCHELPG法を用いた。ポテンシャルパラメーターにOPLSとOPLSAを使用し、温度 298Kにおける水とクロロホルムへの溶媒和自由エネルギーを拡張RISM法から得られた相関関数を用い、エネルギー表式別に計算した。用いられた自由エネルギー表式は単純液体に対するHNCクロージャーを仮定した $\Delta\mu^{(HNC)}$ [3]、溶媒分子にガウスゆらぎを仮定した $\Delta\mu^{(GF)}$ [4]、部分波展開に基づく $\Delta\mu^{(PW)}$ [5]であり、以下で表される。

$$\Delta\mu^{(HNC)} = \frac{\rho}{2\beta} \sum_{\alpha\gamma} \int 4\pi r^2 [-2c_{\alpha\gamma}(r) + h_{\alpha\gamma}^2(r) - h_{\alpha\gamma}(r)c_{\alpha\gamma}(r)] dr \quad (1)$$

$$\Delta\mu^{(GF)} = \frac{\rho}{2\beta} \sum_{\alpha\gamma} \int 4\pi r^2 [-2c_{\alpha\gamma}(r) - h_{\alpha\gamma}(r)c_{\alpha\gamma}(r)] dr \quad (2)$$

$$\Delta\mu^{(PW)} = \frac{\rho}{2\beta} \sum_{\alpha\gamma} \int 4\pi r^2 \{-2c_{\alpha\gamma}^{HNC}(r)[1 + h_{\alpha\gamma}(r)] + h_{\alpha\gamma}(r)h_{\alpha\gamma}^{PW}(r) + h_{\alpha\gamma}(r)c_{\alpha\gamma}^{RISM}(r)\} dr \quad (3)$$

ここで球関数展開極限の部分波は

$$\hat{h}_{sv}^{PW} = [\hat{\omega}_s]^{-1} [\hat{h}_{sv}] [\hat{\omega}_v]^{-1} \quad (4)$$

で与えられる。分配係数 $\log P$ は溶媒和自由エネルギーの絶対値の差をとることにより求められた。

結果・考察

計算結果より、溶媒が水、クロロホルムのどちらであっても、 $\Delta\mu^{(GF)}$ と $\Delta\mu^{(PW)}$ の方が $\Delta\mu^{(HNC)}$ よりも溶媒和自由エネルギーの実験値に対し、よい線形関係をもっていることが示された(Fig 1, Fig 2)。分配係数 $\log P$ に関しても同様の結果が得られ、 $\Delta\mu^{(HNC)}$ は自由エネルギー差の計算に対しても適切な表式でない事が示唆された(Fig 3)。理論的には $\Delta\mu^{(PW)}$ が最も厳密なエネルギー表式である事が示されているが、溶媒和自由エネルギー、分配係数 $\log P$ の計算結果を見ると $\Delta\mu^{(GF)}$ の方が実験値に近い値を示している。この原因としては拡張RISM理論から得られた相関関数を用いているから

だと考えられる。当日は計算結果の詳細と、シミュレーション厳密解との比較に関して発表する予定である。

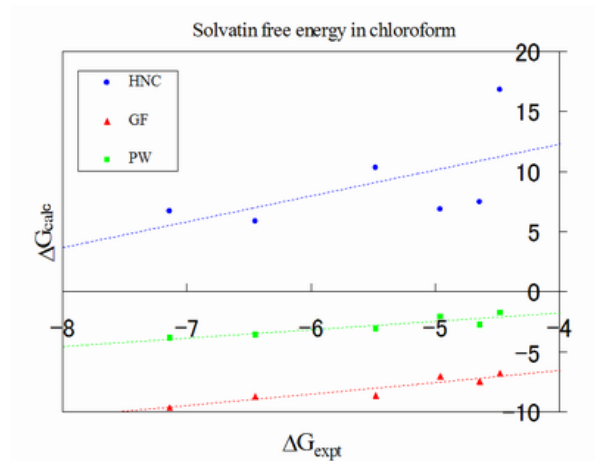


Fig. 1 Correlation between calculated and experimental free energy of solvation (kcal/mol) in water

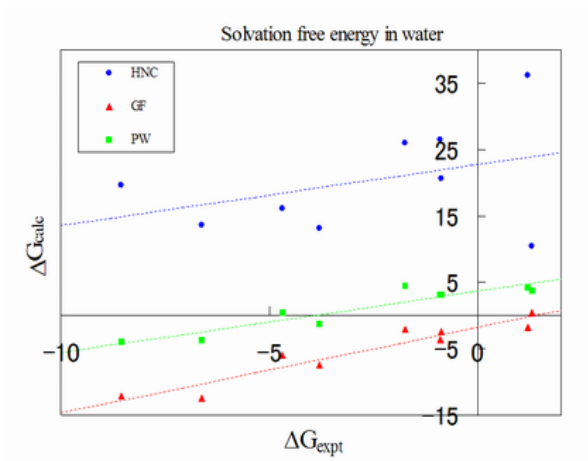


Fig. 2 Correlation between calculated and experimental free energy of solvation (kcal/mol) in chloroform .

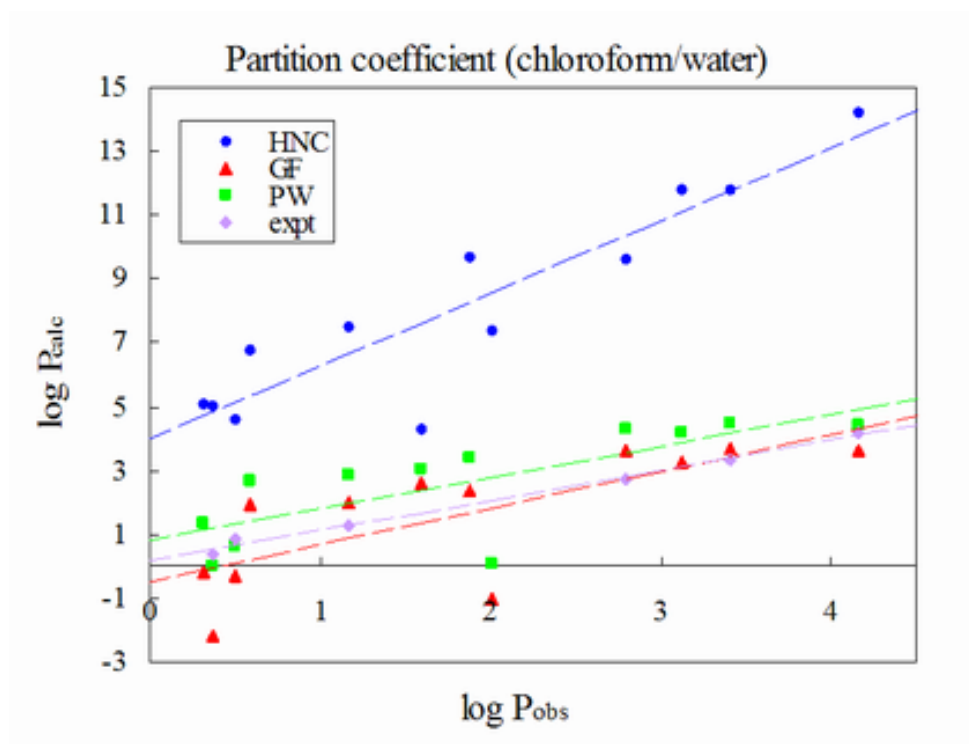


Fig. 3 Correlation between calculated and experimental log PC|(chloroform/water).

参考文献

- [1] D. Chandler and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **57**, 1930 (1972).
- [2] H.Chuman, A. Mori, and H. Tanaka, Anal. Sci. **18**, 1015 (2002).
- [3] S. J. Singer and D. Chandler, Mol. Phys. **55**, 621 (1985).
- [4] D. Chandler, Y. Singh, and D. Richardson, J. Chem. Phys. **81**, 1975 (1984).
- [5] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **115**, 3724 (2001).