

## 2P091 QM/MM 分子動力学法によるアンモニア分子の水和過程に関する理論的研究

(名大院情報科学) 竹中規雄 小谷野哲之 長岡正隆

### 1. はじめに

近年、大気や水圏などにおける窒素酸化物の還元剤として、アンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いてオキシダント濃度を低下させる実用研究が進められている。NH<sub>3</sub> (常温・常圧で無色で刺激臭のある気体)は、化学繊維や窒素肥料の原材料などとして日常的によく知られた化学物質であり、加圧により容易に液化し、水への溶解度も異常に大きい(H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>分子数=1:2.03)など特異的な性質を多く持っている。しかしながら、多くの熱力学的データが存在する一方で、分子レベルでの実験データは非常に少ない。本研究では、QM/MM分子動力学(MD)シミュレーションを用いた熱力学的積分法により、アンモニア分子が水への気液界面を横切るときの微視的な水和過程について理論的研究を行った。溶解過程の自由エネルギープロファイルから、界面におけるNH<sub>3</sub>分子の振る舞いが詳細に調査された。

### 2. 計算方法

#### 2.1 QM/MM分子動力学法におけるレナード・ジョーンズパラメータの決定

QM/MM分子動力学計算では、量子力学的に取り扱った溶質分子と古典力学的に取り扱ったその周囲の溶媒分子とのレナード・ジョーンズ(LJ)パラメータの値が計算結果に大きな影響を及ぼす。液体のMDシミュレーションにおいて気相中の二量体間で最適化したLJパラメータをそのまま適用すると、計算結果があまり良くないことが知られており、我々の過去の研究においてアンモニア溶解過程のMDシミュレーションでアンモニア-水の二量体間で最適化したLJパラメータを用いたが、溶媒和自由エネルギーが実験値と比べて約三倍ほど大きくなった。そこで我々はRuiz-Lopezらの方法[1]を用いて、窒素-酸素原子間に関する動径分布関数の第一ピークの位置(図1)や双極子モーメント等が液体の実験結果[2]に合うように最適化したLJパラメータを求めた。

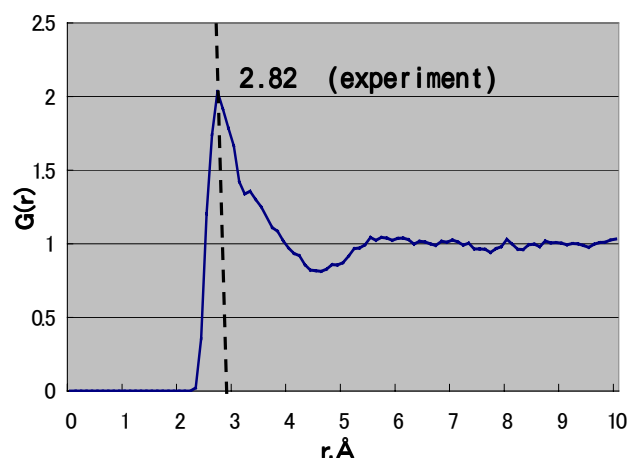


図1 窒素-酸素間の動径分布関数

#### 2.2 溶解過程の水和自由エネルギー計算

図2に示した3次元周期境界条件を課した基本セル27.01 × 23.39 × 90.00 Å<sup>3</sup>の下部にTIP3P水12バイレイヤー(864分子)を配置させ、最下部の2バイレイヤー(144分子)を固定した。このとき、気液界面はギブス分割表面(GDS)を用いてz=44 と定義した。また、アンモニア-水間の相互作用エネルギーはクーロン相互作用とLJ相互作用を考慮している。特に後者については2.1で求めたLJパラメータを採用した。本研究では熱力学的積分法を用いて、PM3法により量子力学的に取り扱ったNH<sub>3</sub> 1分子を界面の上方よりTIP3P水中へ移動させ、このときの溶解過程の自由エネルギー変化を求めた。熱力学的積分法によって、

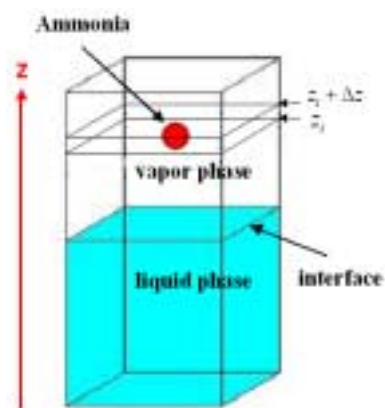


図2 基本セル

NH<sub>3</sub>分子を  $z_i$  から  $z_i + \Delta z$  へ変化させたときの自由エネルギー変化  $\Delta G_i$  は次式(1)で求められる。

$$\Delta G_i = \langle F_z \rangle_{z_i} \cdot \Delta z \quad (1)$$

ここで、 $\langle F_z \rangle_{z_i}$ は分子を $z=z_i$ に固定してMD計算を行ったとき、その分子に働くz方向の力の平均値である。尚、 $\Delta z$ は1.0 Åを採用した。各々のMDシミュレーションは、時間刻み0.5fsで100ps平衡化した後、300psをサンプリングした。全ての計算にはAMBER7.0のROAR2.1モジュールを用い、能勢・フーバー鎖アルゴリズムを用いたNVTアンサンブルで温度を300Kに制御した。

### 3. 結果と考察

図3はNH<sub>3</sub>分子の溶解過程における自由エネルギープロファイルである。現在はまだ計算途中であるが溶媒和自由エネルギーは約-4.5kcal/molとなり実験値-4.305kcal/mol [3]と非常に良い一致を示した。過去のGarrettらの研究[4]では溶媒和自由エネルギーは約-5.6kcal/molとやや大きめに見積もられたが、彼らはアンモニア分子を古典力学的に取り扱っており、それに対して本研究では量子力学的に取り扱ったことでアンモニア分子と水分子との相互作用をより正確に記述できたと考えられる。また、彼らの結果ではみられなかった気液界面付近での準安定状態が確認されており、気液界面付近にアンモニア分子が存在するという実験結果[5,6]や塩素イオンが表面付近に束縛されるというMD計算の結果[7]とも対応している。当日は、溶解過程における界面でのNH<sub>3</sub>分子の振る舞いについても詳細な議論をする予定である。

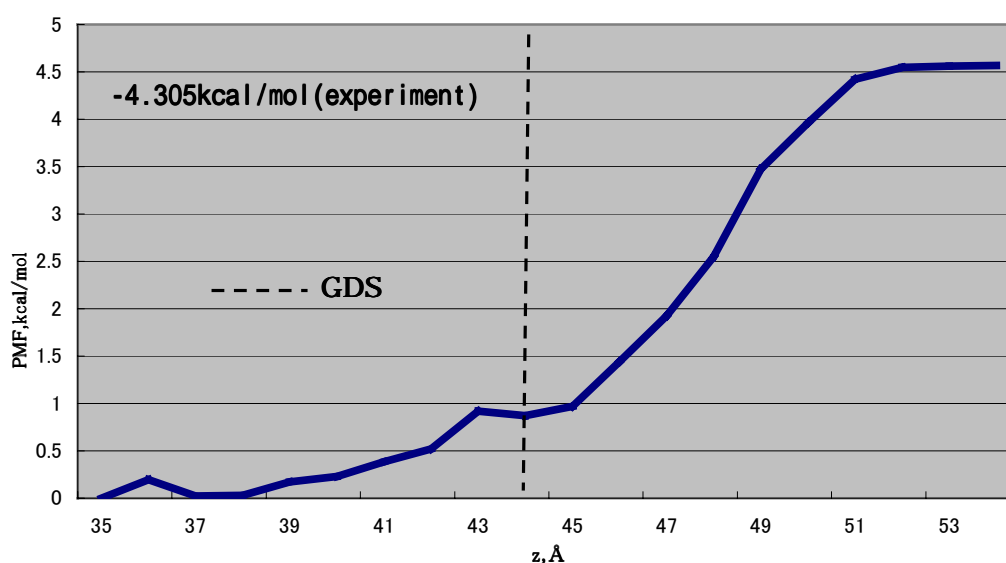


図3 NH<sub>3</sub>分子の溶解過程における自由エネルギー変化

### 参考文献

- [1] M. E. Martin, M. A. Aguilar, S. Chalmet, M. Ruiz-Lopez, *Chem. Phys. Lett.* **284**(2002)607
- [2] A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **49**(1968)1692
- [3] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **107**(1997)3210
- [4] L. X. Dang, B. C. Garrett, *Chem. Phys. Lett.* **385**(2004)309
- [5] D. Simonelli, M. J. Shultz, *J. Chem. Phys.* **112**(2000)6804
- [6] D. J. Donaldson, *J. Chem. Phys.* **103**(1999)62
- [7] P. Jungwirth, D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **105**(2001)10468