

Direct ab initio MD 法計算による 相空間上のエチレングリコールの構造異性化の条件についての研究

(広島大院理¹・広島大 QuLiS²) ○坂宗和明^{1,2}、相田美砂子^{1,2}

1. 序

エタン誘導体のひとつであるエチレングリコール(EG:HOCH₂CH₂OH)は 10 原子という比較的小さな分子であるが、2 つの OH 基を持ち相互に分子内水素結合を形成することが可能であるため、多様な構造をとりうる。また、アルゴンマトリックス中の実験において、赤外光による振動励起によって∠OCCO の配座が G ⇒ T と変化する構造異性化が起こることが知られている¹⁾。本研究の目的は、上記のような EG の構造異性化の経路と、異性化に必要な条件を特定することである。

そこで、まず ab initio MO 法計算による EG の安定構造・遷移状態構造、ポテンシャルエネルギーマップと IRC の計算により構造異性化の経路を確認した。次に、代表的な構造のいくつかを初期構造として、MD 法計算の 1step ごとに ab initio MO 法計算を行う Direct ab initio MD 法計算を行い、EG の構造異性化についてのシミュレーションを行った。

2. ab initio MO 法計算

計算プログラムには、Gaussian03, HONDO, GAMESS, HyperChem, SPARTAN を用いた。計算レベルには HF/6-31G*, MP2/6-31G*, MP2/6-311++G**, MP2/aug-cc-pVTZ を用いた。ポテンシャルエネルギーマップ及び IRC(図 1)の計算の結果、∠OCCO = 180° (T)付近では OH 基が両方とも t (trans)の配座をとる構造が安定、∠OCCO = 60° (G+)付近では 1 個が t (trans),もう 1 個が g- (gauche-)の配座をとる分子内水素結合を 1 本持つ構造が安定、∠OCCO = 0°付近では両方とも g- (gauche-)の配座をとる分子内水素結合を 2 本持つ構造が安定であることがわかった。

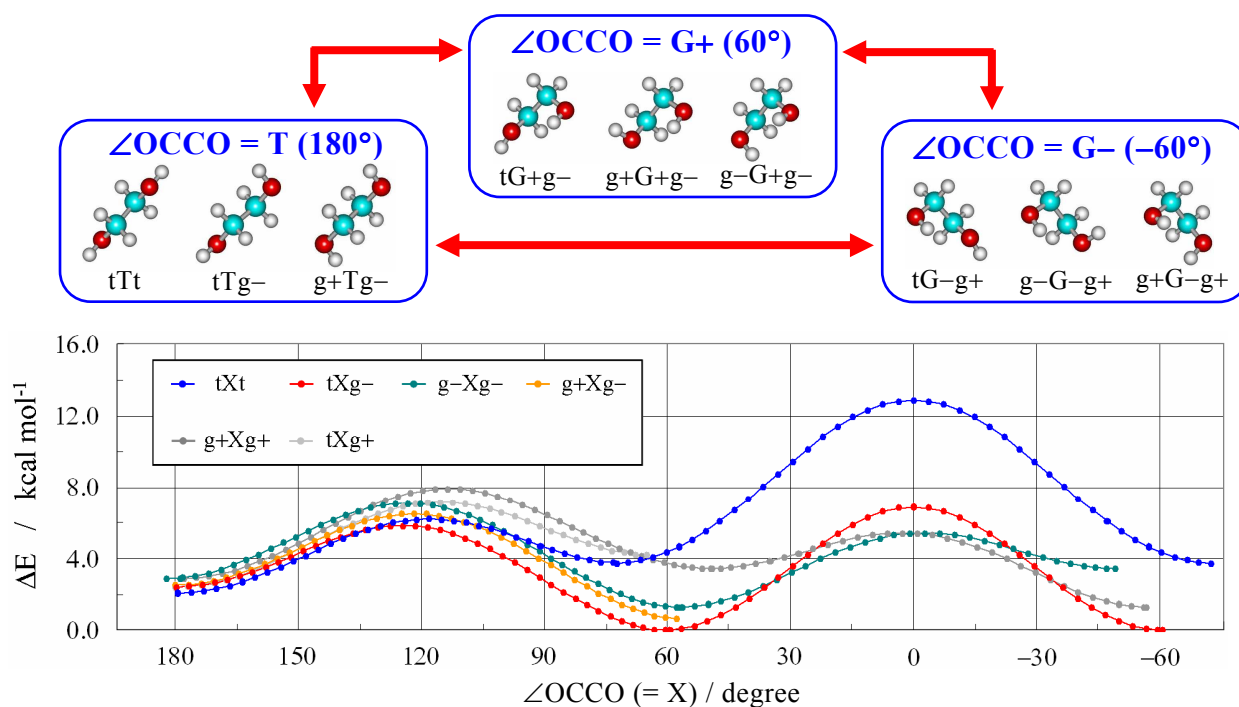


図 1 EG の主要構造と IRC

3. Direct ab initio MD 法計算

計算プログラムには HONDO を、計算レベルは HF/6-31G*を用いた。初期構造には 2 種類の安定構造と、 $\angle\text{OCCO}$ の配座の変化に関係した 4 種類の TS を加え、合計 6 種類の構造を使用した。初期構造として安定構造を用いる場合は約 15kcal/mol の運動エネルギーを与え時間刻み 0.2fs/step で 10,000steps の、TS の構造を用いる場合は約 9kcal/mol の運動エネルギーを与え時間刻み 0.1fs/step で 20,000steps の、エネルギー一定の MD 計算を行った。また、各初期構造について 10 本以上の MD 計算を実行した。

Direct ab initio MD 法計算の結果、安定構造を初期構造にして計算した MD では $\angle\text{OCCO}$ の配座の変化を伴う異性化はまったく起こらなかったが、初期構造が TS の MD では、 $\angle\text{OCCO} = \text{T} \leftrightarrow \text{G}\pm$, $\text{G}+ \leftrightarrow \text{G}-$ のどちらの異性化についても観測された。その多くが前述の MO 計算で予測された安定な経路を通っていることも確認できた。

4. 相空間上に表現される異性化の条件

Ab initio MO 法計算による分子の描像は座標 q のみで表現されるが、Direct ab initio MD 法計算による分子の描像は、座標 q と運動量 p による相空間上で表現されるべきである。

そこで、相空間上の『異性化の条件』を見出すために、反応(異性化)の『チューブの断面』を作成した。異性化が起こるためにはこの『チューブ』を通らなければならない、このとき『異性化の条件』は『チューブの断面』に見出される²⁾。『チューブの断面』は $2n-3$ 次元(n :内部自由度)であり、EG($n=24$)では 45 次元となってしまうため可視化することは困難である。しかし、EG の異性化においては骨格部分の 3 つの二面角($\angle\text{HOC}_1\text{C}_2$, $\angle\text{OCCO}$, $\angle\text{C}_1\text{C}_2\text{OH}$)の重要度が非常に高い。よって、 $\angle\text{HOC}_1\text{C}_2$, $\angle\text{C}_1\text{C}_2\text{OH}$ それぞれについて、任意の $\angle\text{OCCO}$ (例:TS)通過時における二面角 ϕ とその変化量 v をプロットしたグラフを作成すれば、2 次元平面上に『チューブの断面』が投影され、『異性化の条件』を可視化することができる(図 2,3)。

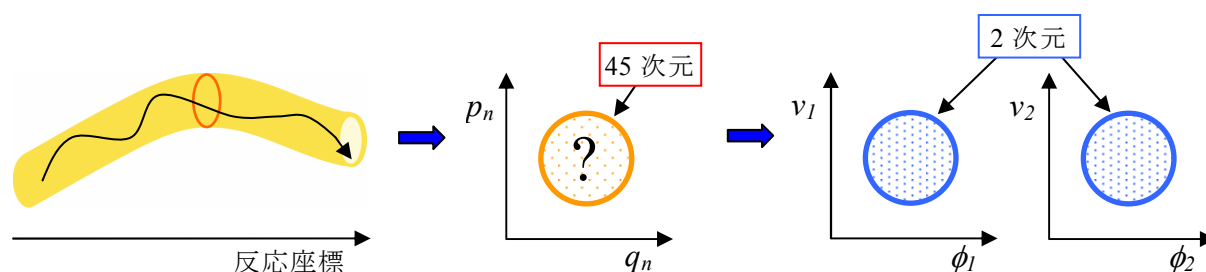


図 2 『チューブ』の模式図と『チューブの断面』

異性化の条件は、一般的には ab initio MO 法計算によって得られるポテンシャルエネルギーの差だけで議論されることが多いが、Direct ab initio MD 法と、MD から得られる情報(運動量 p)を用いることによって、これまで説明が困難であった『異性化の条件』を『可視化』することができた。

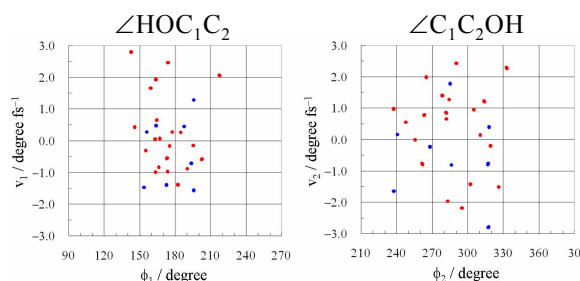


図 3 作成した『チューブの断面』

(参考文献)

- 1) Park C G, Tasumi M, *J. Phys. Chem.*, **95**, 2757-2762 (1991).
- 2) Komatsuzaki T, Berry R S, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1387-1397 (1999).