

1. はじめに

アンモニア(NH₃)分子の水への溶解過程は、大気化学や環境化学との関係性や工業的な応用のために非常に重要であり、これまでも実験・理論両面で研究されてきた。近年、気液界面付近では、溶質分子の分極がとりわけその振る舞いに大きな影響を及ぼすことが認識されるようになると、DangとGarrettは分極モデルを用いた分子動力学(MD)シミュレーションにより、NH₃分子の水和自由エネルギーを理論的に見積もり報告した[1]。本研究では、量子力学(QM)/分子力学(MM)-MDシミュレーションを用いて、NH₃分子が気相から水相へと気液界面を横切るときの微視的な水和過程について調査し、理論計算及び実験結果との比較を行った。

2. 理論と計算方法

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

QM/MM-MD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群とのレナード・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。凝縮系のMDシミュレーションにおいて二量体間で最適化したLJパラメータを用いると、周りの溶媒分子との多体効果を見逃しているために計算結果が過大評価されることが知られている。本研究では溶媒分子との多体効果を取り入れるために、異なる三つのLJパラメータを考えた。

(i) Ruiz-Lopezらのグループによる方法[2]を用いて、窒素-酸素間の動径分布関数(図1)の第一ピークが液体の実験結果[3]に合うように最適化したLJパラメータ(LJ_{liquid})

(ii) *ab initio*計算[4]によるNH₃(H₂O)₃クラスターの最適化構造(図2)とそのエネルギーを再現するように最適化したLJパラメータ(LJ_{cluster})

(iii) 気液界面付近で溶質分子が液相から気相に進むにつれて値をLJ_{liquid} からLJ_{cluster} へと線形に変化させたLJパラメータ(LJ_{hybrid}(z))

2.2 溶解過程の水和自由エネルギー計算

3次元周期境界条件を課した基本セル27.01×23.39×90.00 Å³ (図3)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面(GDS)を用いてz = 44Åと定義した。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NH₃ 1分子を界面の上方よりTIP3P水中へ移動させ、この溶解過程の自由エネルギー変化を求

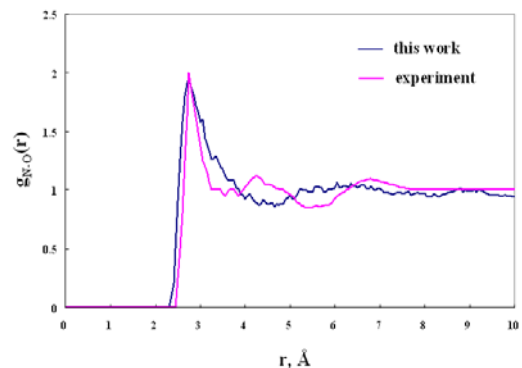


図1 窒素-酸素間の動径分布関数

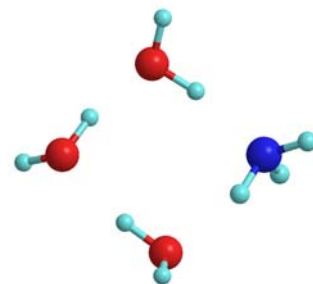


図2 NH₃(H₂O)₃クラスターの最適化構造

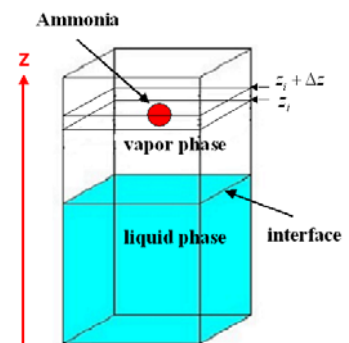


図3 基本セル

めた。NH₃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 ΔG_i は、熱力学的積分法によって、次式(1)で求められる。

$$\Delta G_i \cong \langle F_i \rangle_{z_i} \cdot \Delta z \quad (1)$$

ここで、 $\langle F_i \rangle_{z_i}$ はNH₃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。本研究では、NH₃分子の重心の z 方向への移動のみ固定し x - y 平面内では可変とした。また、 Δz は1.0Åを採用し、各々のMDシミュレーションは、時間刻み0.2fs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4はNH₃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。LJパラメータとしてLJ_{liquid}を用いた場合、溶媒和自由エネルギーは約-2.5kcal/molとなり実験値-4.3kcal/mol[5]より低く見積もられ、LJ_{cluster}を用いた場合は約-5.8kcal/molとなり、実験値より高く見積もられた。一方、LJ_{hybrid}(z)を用いた場合は約-3.8kcal/molとなり、実験値に最も近い値が得られた[6]。液相中では溶媒水分子のエントロピックな効果により構造化が起こりにくいが、気液界面付近ではエントロピックな効果が弱まって構造化しやすくなるため、クラスターを形成する。LJ_{hybrid}(z)はNH₃分子が液相から気相へと移動する際に、このようなNH₃分子周囲の環境変化を最も良く再現すると考えられる。ただし、LJ_{hybrid}(z)の z 依存性についてはその妥当性を検証する必要がある。またDangとGarrettの研究[1]では、溶媒和自由エネルギーが約-5.6kcal/molと大きめに報告されているが、これは、彼らの分極モデルでは、分極を取り入れる際に分極相互作用を別の項として取り入れているために、LJ相互作用項を過大評価してしまうことが原因だと考えられる。当日は、本研究のQM/MM-MDシミュレーションが、分極モデルでの分極相互作用の取り扱いをいかに改善するかについて、より詳細に議論する予定である。

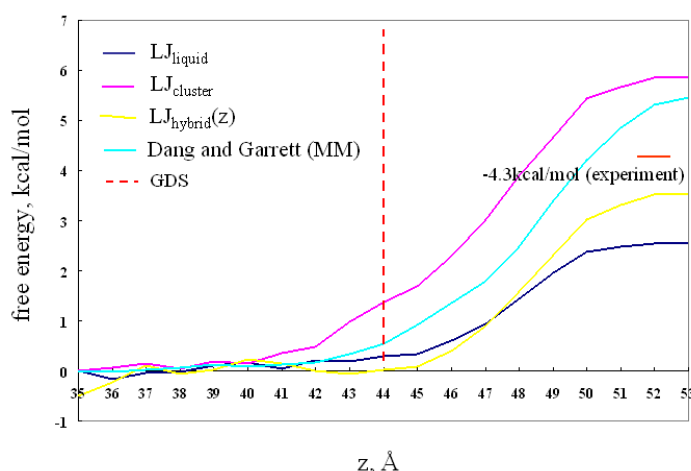


図4.アンモニア水和過程の自由エネルギープロファイル

参考文献

- [1] L. X. Dang, B. C. Garrett, *Chem. Phys. Lett.* **385** (2004) 309
- [2] M. E. Martin, M. A. Aguilar, S. Chalmet, M. Ruiz-Lopez, *Chem. Phys. Lett.* **284** (2002) 607
- [3] A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1692
- [4] D. E. Babelo, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 11190
- [5] A. Ben-Naim, Y. Marcus, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 2016
- [6] N. Takenaka, Y. Koyano, H. Nagao and M. Nagaoka, *J. Chem. Phys.*, to be submitted.