

水溶液中アンモニアのイオン化反応の遷移状態における基準振動解析

(名大院・情報科学) ○小谷野 哲之、竹中 規雄、中川 幸紀、長岡 正隆

【序論】

近年、気相孤立反応に対して、反応物の構造やそのポテンシャルエネルギー面等は比較的容易に得られるようになった。一方、凝集系の化学反応に対しては、反応物である溶質分子に加えて、その周囲の膨大な数の溶媒分子群が関与しているため、そうした情報を得るのは未だ困難である。本研究では、QM/MM 分子動力学 (MD) シミュレーションと自由エネルギー勾配 (FEG) 法 [1] とを組み合わせ、水溶液中アンモニアのイオン化反応に対して適用した。その結果、水溶液中アンモニア-水分子対の安定状態及び遷移状態の構造が得られた [2]。さらに、2 つの状態に対して基準振動解析を実行して、溶媒効果による振動数シフトを調査して実験値との対応を微視的に考察した。

【計算方法】

A. 自由エネルギー摂動法

自由エネルギー摂動法により、溶質の構造が \mathbf{q}_k^s から $\mathbf{q}_{k+1}^s = \mathbf{q}_k^s + \Delta\mathbf{q}_k^s$ へと変化するときのエネルギー差 ΔA_k は次式で定義される。

$$\Delta A_k = A_{k+1} - A_k = -k_B T \ln \left\langle \exp \left[-\beta \left\{ V_{SB}(\mathbf{q}_{k+1}^s) - V_{SB}(\mathbf{q}_k^s) \right\} \right] \right\rangle_k \quad (1)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle_k$ は溶質構造 \mathbf{q}_k^s におけるアンサンブル平均、また V_{SB} は \mathbf{q}_k^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あり、以下の式で表される。

$$V_{RS} = \langle \Psi | \hat{H}_{QM} + \hat{H}_{QM/MM} | \Psi \rangle \quad (2)$$

B. 自由エネルギー勾配 (FEG) 法 [1]

溶質構造の変位ベクトル $\Delta\mathbf{q}_k^s$ を決定し、構造 \mathbf{q}_k^s と新しい構造 \mathbf{q}_{k+1}^s との自由エネルギー差 ΔA_k を自由エネルギー摂動法より計算した。構造変化が十分に小さくなり、以下の条件

$$\left\langle \frac{\partial V_{RS}(\mathbf{q}^s)}{\partial \mathbf{q}^s} \right\rangle_k \approx 0 \quad (\text{ゼロ勾配条件}) \quad (3)$$

を満たすような最適化構造を求めた。

C. 計算方法

周期境界条件を課した一辺 19.34 Å の立方体の基本セルに対し、PM3 法により量子力学的に取り扱ったアンモニア-水分子対と、その周囲に配置した分子力学的に扱った溶媒 TIP3P 水分子 241 個とに対して、NVT 一定の QM/MM-MD シミュレーションを実行した。能勢・フーバー鎖アルゴリズムを用いて温度を 300 K に制御した。タイムステップは 0.1 fs とし、平衡化後 50 ps に関してサンプリングを行った。すべての MD シミュレーションは、ROAR2.1 の一部を改良して実行した。

【結果と考察】

水溶液中アンモニア-水分子対の安定状態の構造 (Fig. 1) の基準振動解析から得られた各モードに対応する振動数の値をTable 1に、振動数の強度分布をFig. 2に示す。振動数(分布)には、スケール因子 (PM3 法に対して、0.9761) を乗じてある [3]。Fig. 2 の振動数の分布では、低振動数側 (1000 cm^{-1} 以下) に現れたピークがすべてブロードとなることが示された。これは、アンモニア分子と水分子が孤立分子として持っていた 12 個の並進回転モードに起源をもつ低振動数相対運動モードが、周囲の溶媒分子群から摂動を受けているためだと考えられる。また、本研究で得られた各モードの振動数 (Table 1) は、実験結果 [4] と非常に良く対応しており、このことから凝集系での反応分子の構造最適化におけるFEG法の有用性が示される [5]。当日はさらに遷移状態の構造に対する溶媒効果による振動数シフト、及び安定状態の構造や実験結果との比較について詳細な議論を行う予定である。

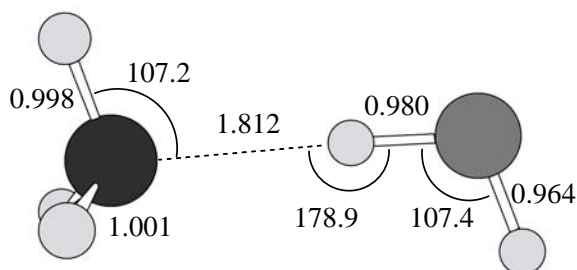


Fig. 1 水溶液中のアンモニア-水分子対の安定状態の構造 (単位は結合長がÅ、結合角が degree)

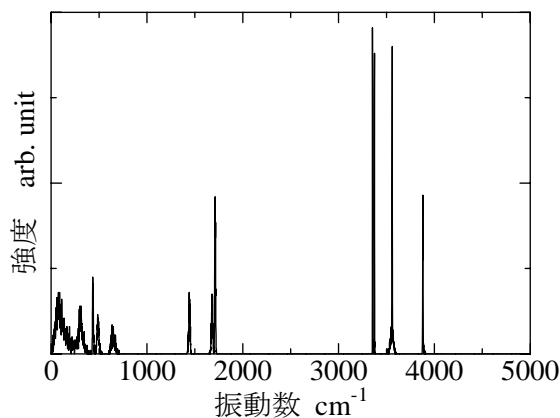


Fig. 2 安定状態の構造の基準振動解析から得られた振動数の強度分布

Table 1 安定状態の構造での各モードに対応する振動数

振動数 cm^{-1}
3880
3560
3556
3374
3354
1713
1710
1679
1442
648
488
437
321
300
247
143
120
114
113
90
82

【参考文献】

- [1] N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka and T. Yamabe, *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 95 (1998).
- [2] M. Nagaoka, Y. Nagae, Y. Koyano and Y. Oishi, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4555 (2006).
- [3] A. P. Scott and L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502 (1996).
- [4] G. A. Yeo and T. A. Ford, *Spectrochim. Acta, Part A*, **47**, 485 (1991).
- [5] Y. Koyano, N. Takenaka, Y. Nakagawa and M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. A*, *to be submitted*.