

2C1a

低障壁水素結合とプロトン共役電子移動における電子の挙動と赤外強度

○鳥居 肇

静岡大教育

torii@ed.shizuoka.ac.jp

一般に OH 伸縮や NH 伸縮振動モードは、水素結合形成に伴って赤外強度が大きく増大することが知られているが、低障壁水素結合系ではそれがしばしば顕著な形で現れる。その赤外強度は、完全に電子を失った電荷+1のプロトンの動きと仮定しても説明できないほど大きく、同時に電子の配置が大きく変化していることを示している。同様に、プロトン共役電子移動系でも、水素原子の動きが、しばしば大きな赤外強度を生成する。

最近、分子数 28 および 30 の水分子クラスターを対象とした電子密度変化の解析から、OH 伸縮振動の赤外強度が水素結合形成に伴って増大する原因が、分子間の電荷フラックス（分子内振動に誘起される分子間の電荷移動）にあることを明らかにした [1,2]。そこで、低障壁水素結合 (LBHB) 系およびプロトン共役電子移動 (PCET) 系において、水素原子の動きに伴う電子密度の変化が赤外強度という実測可能量にどのように関係しているか、ということには興味を持たれる。本研究では、この点について幾つかの例を対象に解析を進めた。

プロトン化シトシン 2 量体 (cyt...H⁺...cyt) の C_{2h} 構造 (TS) を対象に B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算した、中央の水素原子の N...H⁺...N 方向 (z 軸とする) の動きによる電子密度変化 (電子密度微分) を、図 1 に示す。中央の水素原子が右向き (+z) に並進しており、それに単純に追従する電子の寄与は、Counterpoise 法と同じ要領で差し引いている。H⁺...N 中間領域での電子密度変化からは、-z 向きに双極子微分が生ずるが (-0.326 D Å⁻¹)、系全体の電子密度変化はそれとは逆向きで、+z 向きの大きな双極子微分が生ずる (9.529 D Å⁻¹)。その大部分 (8.062 D Å⁻¹) は N...H⁺...N の外側の領域の電子密度変化に由来する。したがって、赤外強度に現れるのは、中央の水素原子近傍よりむしろ、系全体に非局在した電子密度変化であることがわかる。

同様の解析を、phenoxyl...phenol 系および phenolate...phenol 系を対象に行った。中央の水素原子の O...H⁺...O 方向 (z 軸とする) の動きにより生ずる双極子微分 (z 成分) は、後者では cyt...H⁺...cyt と同じく +z 向き (9.190 D Å⁻¹)、前者では逆に -z 向き (-19.569 D Å⁻¹) であるが、前者における電子密度変化は、後者のものが埋め込まれた形となっており、PCET 系の特徴といえる。両者とも、双極子微分が z 成分のほか大きな y 成分 (分子面内) をもっていることから、ここでも赤外強度に現れる電子密度変化が、系全体に非局在したものであることがわかる。

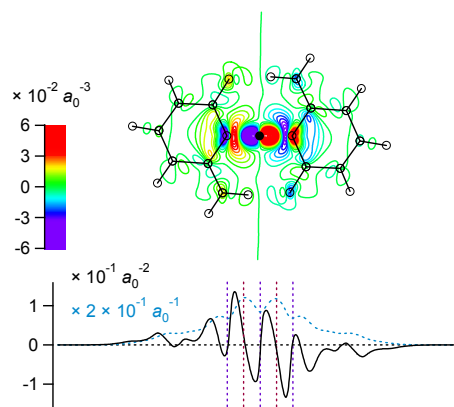


図 1 : プロトン化シトシン 2 量体 (cyt...H⁺...cyt) の C_{2h} 構造 (TS) を対象に B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算した、中央の水素原子の N...H⁺...N 方向の動きによる電子密度変化 (電子密度微分)。上図は 1 軸方向に積分した 2 次元マップ、下図は 2 軸方向に積分した 1 次元プロット (黒実線) と累積積分値 (青破線)。

2C2b

The analysis of hydrogen bonding networks in several isomers of (H₂O)₁₁ by the charge-transfer and dispersion energies.

○ Suehiro Iwata^{1,2}, Pradipta Bandyopadhyay³, Sotiris S. Xantheas⁴

¹ 豊田理研, ² 慶応理工, ³ JNU, ⁴ PNNL

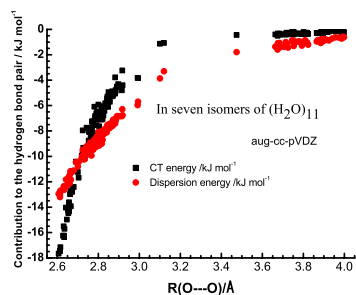
iwatasuehiro@gmail.com

The number of the distinct digraphs of (H₂O)₁₁ is 460,066,726. The water clusters corresponding to a few of them are at the local minimum. Even so, the number of possible isomers is enormous. Several isomers are reported by one of us.¹⁾ A few more are found in this work. To find the characteristics of the low-lying isomers, the binding energy of several isomers are evaluated and analyzed using the perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals (LP MO).²⁾ The binding energy in the perturbation theory (PT) based on LP MO is defined as

$$E_{BindE}^{2\&3SPT+Disp} \equiv E_{BindE}^{LPMO} + E^{2\&3SPT} + E^{2DPT-Disp}, \quad E_{BindE}^{LPMO} \equiv E_{HF}(\Psi_{LPMO}) - \sum_X E_{HF}^X, \quad E_{BindE}^{2\&3SPT} \equiv E_{BindE}^{LPMO} + E^{2\&3SPT}$$

where $E_{HF}(\Psi_{LPMO})$, $E^{2\&3SPT}$ and $E^{2DPT-Disp}$ are evaluated by the zero order LP MO wave function, the 2nd and 3rd order single excitations and the 2nd order dispersion type double excitations, respectively.^{2,3)} The charge-transfer (CT) and dispersion (Disp) contributions to the binding energy are evaluated for every pair of water molecules, using the first order PT wave function. Because both occupied and excited MOs are determined locally on each water molecule, they can be evaluated for each pair of water molecules. Figure shows the correlation of the E_{CT} and E_{Disp} with the O-O distance, R_{OO} . For $R_{OO} < 2.9$, E_{CT} is almost linear with E_{Disp} , in our definition. Because E_{CT} is easy to evaluate with LP MO 2&3SPT, it can be used as a better measure of the strength of a hydrogen bond than the harmonic frequency lowering. As expected, the dispersion E_{Disp} is long-range interaction, and substantial E_{Disp} is found for the non-hydrogen bonded pairs, which might influence the relative stability among the isomers, as found for the isomers of (H₂O)₆.³⁾ Table compares the relative energies and the energy terms (Note that the unit is kJ/mol). The term $E^{2\&3SPT}$ is nearly equal to the sum of E_{CT} of all pairs; it is because the contribution from the local single excitations is very small. The term E_{BindE}^{LPMO} contains the electrostatic and induction energies as well as the exchange repulsion energy. The relative ordering by $E_{BindE}^{2\&3SPT+Disp}$ is not exactly equal to that of MP2, but the error in absolute value is less than 7kJ/mol(1.7kcal/mol); note that the total binding energy is larger than 400kJ/mol. To characterize the clusters, the number of m -membered ring structures is counted and given in Table.

1) S. Bulusu et al, *J.Phys.Chem. A Lett.* 110(2006)11781, 2) S. Iwata, *J.Phys.Chem. A* 114(2010)8697, 3) S. Iwata, *PCCP* (2012) DOI:10.1039/C2CP40217C.



cluster	MP2 ^b apvtz/ apvtz	MP2 ^c apvdz/ apvdz	$E_{BindE}^{2\&3SPT+Disp}$ apvdz	$E^{2DPT-Disp}$ apvdz	$E^{2\&3SPT}$ apvdz	E_{BindE}^{LPMO} apvdz	number of 4, 5, 6, and 7 member rings	number of HB
X434	0.00	0.00	0.00	-166.73	-147.51	-103.84	6,2,2,10	17
X4412	6.03	6.05	-0.67	-164.71	-142.80	-111.25	5,2,3,2	16
X443	2.00	1.55	-2.07	-167.90	-140.66	-111.59	4,3,4,2	16
X515	0.53	1.30	-1.38	-164.04	-149.41	-106.01	3,4,1,6	16
X551	1.43	2.56	-2.85	-164.06	-147.87	-109.00	4,2,1,6	16
P3189 ^a	-	3.41	5.91	-165.58	-139.49	-107.10	3,5,3,2	16
P4205 ^a	-	8.00	10.74	-163.80	-137.18	-106.36	4,3,4,2	16

a) Optimized by starting the isomers found in the EFP1 potential function. b) Optimized and evaluated with MP2/aug-cc-pVTZ.¹⁾ c) Optimized and evaluated with MP2/aug-cc-pVDZ.¹⁾ All calculations of LP MO PT used these structures.

2C3b

水六量体アニオンクラスターのアニーリングシミュレーション

○川島 雪生¹, 中野 晴之², 佐藤 健³, 八木 清⁴

¹横浜市大院生命ナノ, ²九大院理, ³東大院工, ⁴イリノイ大

snow@yokohama-cu.ac.jp

【序】水アニオンクラスターは過剰電子が水溶液中に溶けて生成する水和電子の微視的な描像を捉えるためのモデルとして理論・実験の両面からこれまで盛んに研究されてきた。実験において $n=2, 6, 7, 11$ の特定サイズの水アニオンクラスターが安定に存在することが知られているが[1]、依然、その生成機構や構造などの詳細についてはまだ明らかになっていないことが多い。これら水アニオンクラスターを含め、分子クラスターの構造の詳細の理解を妨げるものの一つとして、分子クラスターのサイズが増加するにつれ、莫大な数の異性体が存在するようになり、最安定構造を特定できないことが挙げられる。そこで、本研究では長距離補正密度汎関数法の LC-DFT 法に基づくアニーリングシミュレーションを行うことにより、数多くの準安定状態が存在する水六量体アニオンクラスターの安定構造を探索した。

【計算方法】6 つの水六量体中性クラスターを初期構造とした上、初期速度をランダムにし、それぞれ 5 本ずつ MD 計算を実行する。800K から徐々に温度を下げ、最終的に 10K になるように温度制御を行う。0.4 fs の時間刻みで 5000 点の古典トラジェクトリを求めた。電子状態については、LCgau-BOP/aug-cc-VDZ の条件で計算した。次に、分子シミュレーションで得られた構造についてそれぞれ MP2 法で構造最適化をした上、VDE を CCSD(T)で計算し、基準振動解析を行った。

【結果】得られた水アニオンクラスターの構造の中で最も安定な 5 つの構造の計算結果を表 1 に示す。これら 5 つの構造のエネルギーの差は 1 kcal/mol 前後であり、どれも同じくらい安定であった。次に、VDE の計算結果について見ると I、II、IV、V の構造については 140 meV 以内であるのに対して、III は約 460 meV で他の構造よりも大きいことが分かる。実験では VDE が 200 meV 程度のクラスターと 400 meV 以上の二種類のクラスターが存在していることが知られている[3]。III の構造については実験の研究によって提案されたものと同じ構造であった。それに対して、他の構造については実験で提案された構造とは異なるものであった。

VDE が大きいにおいて III は両方の水素原子が他の水分子と水素結合しない一つの水分子(いわゆる acceptor-acceptor 型)が過剰電子と結合していた。一方、他の構造においては複数の水分子(donor-acceptor 型)がそれぞれ片方の水素原子と過剰電子が結合していた。実験で提案された構造とは違うものの、この傾向については実験のものと同じである。その他に得られた構造を含めた構造の詳細や基準振動解析の結果については当日報告する。

表 1 得られた構造のエネルギーと VDE

Structure	Relative Energy (kcal/mol)	VDE(meV)
I	0.0	131.1
II	0.6	113.9
III	0.7	462.2
IV	0.9	75.4
V	1.4	60.0

[1] C. Desfrancois *et al.*, J. Chem. Phys., **95**, 7760 (1991).

[2] K. Yagi, Y. Okano, T. Sato, Y. Kawashima, T. Tsuneda, K. Hirao, J. Phys. Chem. A, **112**, 9845 (2008).

[3] N. I. Hammer, J. R. Roscioli, M. A. Johnson, J. Phys. Chem. A, **109**, 7896 (2005).

2C4b

カークウッド - バフ積分法による蛋白質移相自由エネルギーの 計算と映像化: 分子クラウディング環境の微視的理解に向けて

○優 乙石^{1,3}, 中田 恭子¹, 長岡 正隆^{2,3}

¹ 青山学院化学・生命, ² 名大院情報科学, ³ JST-CREST

yu@chem.aoyama.ac.jp

【概要】細胞内は、水以外の分子が体積の3割ほどを占める分子クラウディング環境である。特に深海生物の一部は、TMAOという有機低分子を細胞内に高濃度蓄積している。TMAOによる分子クラウディング環境が蛋白質の構造安定性に与える影響(移相自由エネルギー)を、分子動力学(MD)法とカークウッド - バフ積分法によって計算・映像化した。

(移相自由エネルギー(Transfer Free Energy (TFE)): 溶質を、ある溶液相から別の溶液相へ移すときの、溶質の自由エネルギー変化。)

【方法】(KB) カークウッド - バフ (KB) 積分 $G_{\alpha s}$ は、溶質 α 周囲における溶媒原子 s の (1 に規格化された) 数密度の揺らぎ ($g_{\alpha s}(\mathbf{r}) - 1$) を、全空間で積分したものである (式1)。

$$G_{\alpha s} = \int [g_{\alpha s}(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r}. \quad (1)$$

TFE ($\Delta \mathcal{F}_a^{\text{tr}}$) は各成分の数密度 ρ 、水分子の部分モル体積 V_w 、および MD 法で得られた上記 $G_{\alpha s}$ を用いて式2で計算できる[1]。(添え字 a, t, w はそれぞれ蛋白質(アポミオグロビン)、TMAO、水を表している。 k はボルツマン定数、 T は温度である。)

$$\Delta \mathcal{F}_a^{\text{tr}} = kT \frac{2V_w(\rho_t + \rho_w) - 1}{\rho_t(G_{\text{tw}} - G_{\text{tt}}) - 1} \rho_t (G_{\text{at}} - G_{\text{aw}}) \quad (2)$$

さらに、式2の G_{at} , G_{aw} を空間分解することで、TFE の三次元分布 $\Delta \mathcal{F}_a^{\text{tr}}(\mathbf{r})$ が得られる。

【結果】 TFE の理論値は+10.1 (kcal/mol)を示し、対応する実験値を定量的に再現した。さらに、TFE の3次元的な分布を 1.0 (\AA^3)の解像度で映像化した(下図)。その結果、TFE は蛋白質周囲で均一に発生するのではなく、蛋白質表面を塗りつぶすように発生する正の TFE 領域(a)と、球状に点在する負の TFE 領域(b)が混在している様子が明らかになった[1]。

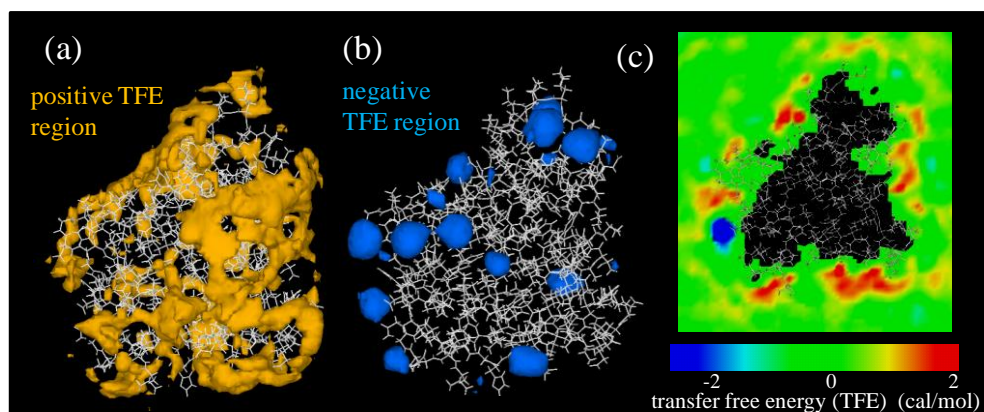


図. アポミオグロビンの(純水から TMAO 水溶液中(濃度 2.2 M)への) TFE 三次元分布。(a) 正の TFE 領域 (TFE が 1.2 cal/mol 以上)。(b) 負の TFE 領域 (TFE が -2.0 cal/mol 以下)。(c) TFE の断面図。MD 計算から得られた 3000 個のスナップショットを用いて可視化した。

Reference.

[1] Yu, I; Nakada, K.; Nagaoka, M., *J. Phys. Chem. B* (in press). <http://dx.doi.org/10.1021/jp300380p>