

## 森田グループの鈴木大樹君が第 9 回分子科学討論会優秀ポスター賞を受賞

高橋 英明 (東北大理・A01 計画研究連携研究者)

森田 明弘 (東北大理・A01 計画研究代表者)

「QM/MM 法による溶質分子の電子密度揺らぎにおける軌道間の相関の解析」

2015 年 9 月に東工大で行われた第 9 回分子科学討論会において、A01 班森田グループ (東北大院理) 博士課程 2 年の鈴木大樹君が分子科学会優秀ポスター賞を受賞しました。本研究室では QM/MM 法の方法論の開発を行っており、鈴木君はこれまでに自由エネルギーに及ぼす電子分極の効果について研究を行ってきました[1-3]。今回の受賞では鈴木君のこれまでの研究が高く評価されました。

溶液系において分子の電子分極は孤立分子とは平均値として異なるのみならず、溶液内の熱運動による揺らぎをもっています。ゆらぎは溶媒和自由エネルギーや化学反応に伴う自由エネルギー変化に対してしばしば重要な寄与を与えます。例えば、ベンゼン分子は無極性分子であるにも拘らず、負の水和自由エネルギーを持つことが実験により示されています。これは芳香環上の  $\pi$  電子の分極に伴う安定化が重要な役割を果たしていることが予想されていますが、 $\pi$  電子の寄与の定量的な解析はこれまで行われていませんでした。そこで本研究では、ベンゼンなどの  $\pi$  電子系の水和過程に注目し、溶媒の構造にตอบสนองして溶質の電子密度が揺らぐことに起因する自由エネルギー変化  $\delta\mu$  の解析を行いました。

本研究では、摂動論を導入することで溶質の分極エネルギーを Kohn-Sham 軌道の寄与に分割しました。このとき、溶液論の枠組みで、形式的に  $\delta\mu$  を  $\pi$  軌道と  $\sigma$  軌道の寄与に分割することが可能です。この分割の妥当性を検証するため、各軌道の分極エネルギーで定義される相関行列を QM/MM 計算によって構築し、軌道間の相関の解析を行いました (図 1)。これにより、 $\sigma$ - $\sigma$  間や  $\pi$ - $\pi$  間の相関に比べて、 $\sigma$ - $\pi$  間の相関が小さいことが明らかになり、 $\pi$  軌道と  $\sigma$  軌道がほとんど独立に揺らいでいることが確かめられました。この結果に従い、自由エネルギー変化  $\delta\mu$  を  $\pi$  軌道と  $\sigma$  軌道の寄与に分割すると、それぞれ  $-0.94$ ,  $-0.35$  kcal/mol と求められました。この結果から、数の少ない  $\pi$  軌道が

$\sigma$  軌道の 2 倍以上の寄与を持つことがわかり、ベンゼンの水和において  $\pi$  電子の分極が重要な役割を果たしていることが確かめられました。

この軌道相関の解析手法は、他の相関に対しても容易に拡張可能です。現在、この方法論を生体系での反応に拡張し、タンパク質を構成するペプチド鎖の間の相関についての解析を計画しています。

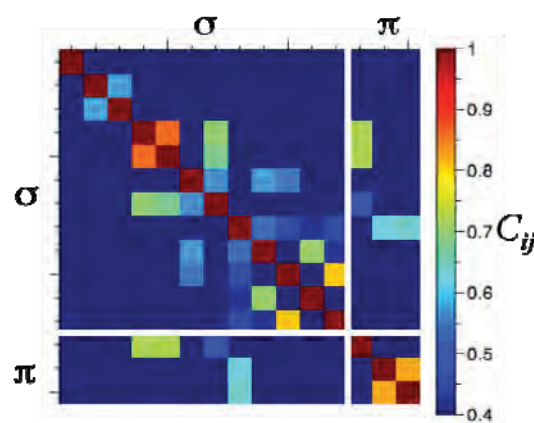


図 1. ベンゼン内の電子ゆらぎの軌道間相関

## 参考文献

- [1] D. Suzuoka, H. Takahashi, T. Ishiyama, and A. Morita, *J. Chem. Phys.*, **137**, 214503 (2012).
- [2] D. Suzuoka, H. Takahashi, and A. Morita, *J. Chem. Phys.*, **140**, 134111 (2014).
- [3] H. Takahashi, D. Suzuoka, and A. Morita, *J. Chem. Theory Comput.*, **11**, 1181-1194 (2015).

