

水の気液界面近傍におけるプロトンの水和の自由エネルギー計算

(阪大院・基礎工) ○丸山邦宏、高橋英明、窪田和樹、岸 亮平、中野雅由

【緒言】 水溶液界面における研究は気液反応系や生化学プロセスなどを考える上で非常に重要である。これまで、一般に、影像電荷モデルなどにより水溶液界面近傍にはイオンは存在しないと考えられ純水の界面近傍は中性であるとされてきた。しかし、近年の古典分子シミュレーションや分光学実験などにより水の解離生成物である H_3O^+ が水溶液バルク中よりも界面近傍で安定に存在する、つまり純水界面近傍は酸性であることが報告されている[1]。溶質は界面近傍で強く分極されるので、気液界面近傍における H_3O^+ の安定性を決定する上でその分極が重要な役割を担うと考えられる。本研究では、溶質の電子分極やその揺らぎを第一原理的に考慮することができる QM/MM 法とエネルギー表示の理論[2]を組み合わせた QM/MM-ER 法[3]を用いて、 H_3O^+ の水溶液中における溶媒和自由エネルギー解析を行う。

【理論】 QM/MM 法は溶質を第一原理的に、溶媒を古典力学的に扱う方法であり、溶液系などの凝縮系の第一原理シミュレーションを効率よく計算することができる。エネルギー表示の理論では、溶媒和自由エネルギーを溶質-溶媒間に働く二体間相互作用エネルギーの分布関数により記述する。この方法では、溶質に対して相互作用点という概念を必要としないため QM/MM 法との融合が容易である。そして、QM/MM-ER 法では、全溶媒和自由エネルギーを二体的なポテンシャルの寄与と多体的な寄与に分解する。

$$\Delta\mu = \Delta\bar{\mu} + \bar{E} + \delta\mu \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\bar{\mu}$ は平均の電子密度を持つ溶質の溶媒和自由エネルギーであり、 \bar{E} は溶質の電子状態が溶液中で歪むことによるエネルギー変化、 $\delta\mu$ は溶質の電子密度がその平均分布に対して時間と共に揺らぐことによる自由エネルギー変化である。エネルギー表示の理論では、溶媒和自由エネルギー $\Delta\bar{\mu}$ は厳密に(2)式で表される。

$$-\beta\Delta\bar{\mu} = \int d\varepsilon [\rho(\varepsilon) - \rho_0(\varepsilon) + \beta\omega(\varepsilon)\rho(\varepsilon) - \beta\left(\int_0^1 d\lambda \omega(\varepsilon; \lambda)\right)(\rho(\varepsilon) - \rho_0(\varepsilon))] \quad (2)$$

ここで、 ρ 、 ρ_0 はそれぞれ溶液系、純溶媒系における溶質-溶媒間相互作用のエネルギー分布関数であり、 ω は溶質-溶媒間の平均力ポテンシャルの間接部分、 λ は溶質の挿入過程を示す結合パラメータである。また、 β はボルツマン定数 k_B と温度 T との積の逆数である。

【計算条件】 本計算では、QM 系である H_3O^+ の電子状態は実空間グリッドを用いた Kohn-Sham DFT により計算した。交換相関汎関数には BLYP を用いた。MM 系は 430 個の SPCE 水分子で構成され、x,y,z 軸方向、各々 18.7、18.7、237 Å の直方体セル中に、40 Å のスラブとして配置した(Fig. 1)。溶媒密度は 1.0 g/cm³、温度を 300 K とした。スラブ界面(溶媒密度が 0.5 g/cm³ となる地点)を $z=0$ Å とし、 H_3O^+ を界面近傍及びバルク中($z=-20$ Å)に、O 原子が z 軸方向上向きとなるように配置した。シミュレーションのタイムステップは 1 fs とし、エネルギー

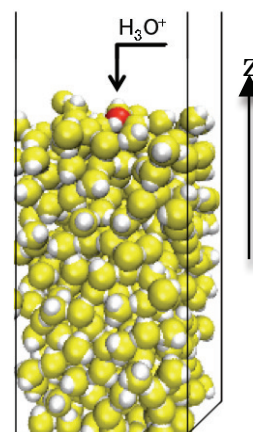


Fig. 1 QM/MM セルのスナップショット

ギー分布関数は 5 ps の平衡後、100 ps の統計平均により構成した。本計算では、 $\delta\mu$ は無視した。また、溶媒和自由エネルギー $\Delta\bar{\mu}$ を H_3O^+ の重心を通りz軸に垂直な面に対しO原子側及びH原子側の領域に分解し(Fig. 2)、それぞれの領域に存在する溶媒による寄与についても計算を行った。

【結果と考察】 O原子領域、およびH原子領域の溶液系のエネルギー分布関数を Fig. 3に示した。図において注目すべきことは、H原子領域の分布関数に見られる、イオン-双極子相互作用に起因するエネルギー座標 ≈ -35 kcal/mol 近傍の分布がO原子領域においては完全に消失していることである。実際にこれらの分布関数を用いてバルク (-20 Å) における溶媒和自由エネルギーを分解すると、酸素および水素原子側からの寄与が、それぞれ、-16.9 kcal/mol、-64.7 kcal/mol と計算される(Table 1)。これらの結果は、 H_3O^+ の酸素側が水素側に比べて疎水的であることを示している。

H_3O^+ を表面近傍 (-2 Å) に移動させると、酸素原子側からの溶媒和自由エネルギーへの寄与は-8.8 kcal/mol となり不安定化する。これに対して、水素原子側からの寄与は-72.2 kcal/mol であり、むしろ安定化することが分かる。これは、酸素原子上の部分電荷から示唆されるように、 H_3O^+ が界面近傍の不均一な場に置かれたことによってその電子分極が増大し、溶質-溶媒間相互作用が安定化することが原因である。イオンを界面近傍に移動させることによる不安定化と、分子分極による安定化がほぼキャンセルすることにより、 H_3O^+ は界面近傍においてもそれほど不安定化しない。

本計算の結果によれば、 H_3O^+ は表面よりもバルクにおいて僅かに安定であるが、 H_3O^+ の cavity 生成に伴う自由エネルギーの安定化は界面近傍において顕著になるので、QM/MM シミュレーションで用いられる分子サイズの決め方によっては定性的な結果は反転する可能性がある。相対的安定性の分子サイズ依存性は現在調査中であり、結果は当日報告する。

【参考文献】

- [1] P. Jungwirth, et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**.4736 (2007)
- [2] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **113**. 6070 (2000).
- [3] H. Takahashi, N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.* **121**. 3989 (2004).

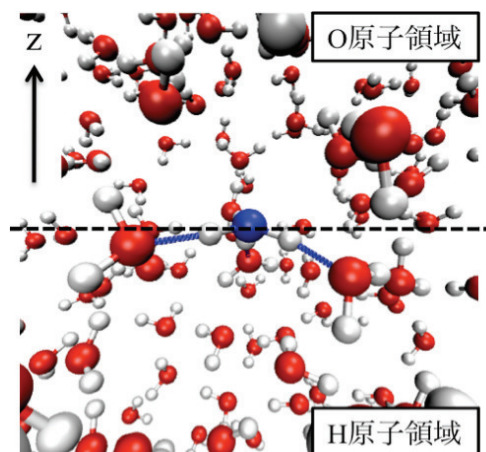


Fig. 2 O原子領域及びH原子領域

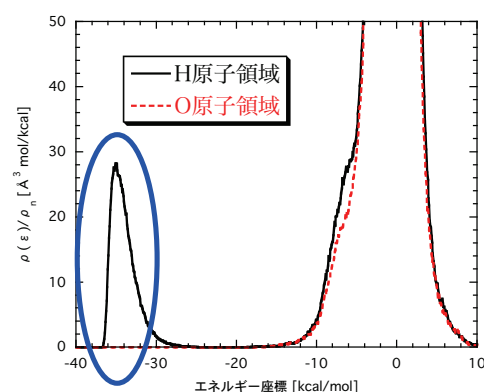


Fig.3 O原子側及びH原子側領域の溶液系のエネルギー分布関数

Table 1 界面及びバルク中に H_3O^+ を配置した時の部分電荷及び溶媒和自由エネルギー

H_3O^+ の位置	部分電荷 (O原子)	$\Delta\mu$ [kcal/mol]	$\Delta\bar{\mu}$ [kcal/mol]	
			O原子領域	H原子領域
界面(-2 Å)	-0.63	-95.4	-8.8	-72.2
バルク(-20 Å)	-0.60	-96.7	-16.9	-64.7