

水溶液表面における酸性度の理論計算

(東北大院理) ○田部裕輔, 吉川信明, 高橋英明, 森田明弘

Theoretic calculation of acidity of water solution surface

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Yusuke Tabe, Nobuaki Kikkawa, Hideaki Takahashi, Akihiro Morita

【序】水溶液表面の反応場としての性質は、それらが身の回りに広く存在しているにも関わらず未解明な部分が多い。水溶液表面における酸解離反応の議論もその一つで、水表面がバルク中と比べて酸性であるか塩基性であるかという問題について、電気泳動など実験からは水表面が負に帯電した OH^- が多く存在している塩基性の環境であると考えられている。しかし、近年の計算機を用いた分子動力学計算の結果からは、 H_3O^+ が OH^- より表面に浮いてきやすく、表面はバルクより酸性であるといわれている。

近年、これらの水表面の OH^- や H_3O^+ の濃度から水表面酸性度を調べた研究に対して、 pH を調整した水溶液の表面でトリメチルアミン (TMA) をプロトン化させ、トリメチルアンモニウム (TMAH^+) の生成量を調べる実験から、表面で TMA と TMAH^+ が等量となるバルクの pH が、バルクで等量となるときより小さくなるという実験結果が報告された[1]。本研究では計算からバルクと表面の酸解離定数 pK_a を求め、表面での TMA のプロトン化反応の実験結果を説明し、表面の反応場としての性質を調べた。

【方法】本研究では pK_a を計算から求めるために、 pK_a を平衡状態の化学ポテンシャルの関係の式から、気相中の反応自由エネルギーと分子の溶媒和自由エネルギーから表せることをしめた。また、バルクと表面の pK_a の差は、TMA と TMAH^+ のバルクと表面の溶媒和自由エネルギーから求められることをしめた。この TMA と TMAH^+ のバルクと表面での溶媒和自由エネルギーを計算で求め、気相中での反応自由エネルギーとして実験値を用いてバルクと表面の pK_a を計算した。

溶媒和自由エネルギーの計算は QM/MM 法を用いたエネルギー表示 (ER) による計算でおこなった。本研究で用いた QM/MM-ER 法[2][3]では溶質 1 分子を QM 分子、溶媒水分子を MM 分子として溶質分子の平均の電子密度を求め、得られた平均の電子密度における溶媒和自由エネルギーを計算した。また、平均の電子密度からの揺らぎによる溶媒和自由エネルギーの pK_a への寄与は小さいことを確認した。QM 分子の計算には実空間グリッドをもちいた KS-DFT を用いた。溶媒和した際の振動と回転の自由エネルギー変化は、各分子について Gaussina03 を用いた量子化学計算から求めた。このとき水溶液中の効果は PCM で表した。

また、水溶液表面における溶質分子の深さに対するバルクからの溶媒和自由エネルギーの変化とそれによる pK_a の差の変化を調べるため、AMBER10 パッケージを用いた分子動力学計算で、熱

力学的積分法を用いて TMA と TMAH⁺ バルクから水溶液表面のある深さ \hat{Z} へ移動した際の自由エネルギー変化を調べた。この深さ \hat{Z} は、水分子の密度がバルクの半分となる面を 0 とし、 \hat{Z} が正となる側を気相側として設定した。得られた 2 つの分子の溶媒和自由エネルギー変化の差から、 \hat{Z} におけるバルクとの pK_a の差 $\Delta pK_a(\hat{Z})$ を計算した。

【結果・考察】 QM/MM-ER 計算から得られた TMA と TMAH⁺ の溶媒和自由エネルギーから計算されたバルクの pK_a は 9.5 となった。これは、報告されている pK_a の実験値の 9.8 と 0.5 kcal/mol のずれであり、計算の精度がよいことが示された。同様に QM/MM-ER 計算で得られた表面の pK_a からバルクの pK_a を引いた値は -4.3 となった。実験結果と同様に表面の pK_a がバルクのものより下がる結果が得られた。

また、熱力学的積分法から得られた溶媒和自由エネルギー変化をもとに計算した $\Delta pK_a(\hat{Z})$ のグラフを図 1 に示す。この $\Delta pK_a(\hat{Z})$ は \hat{Z} がバルクから気相に動くにつれ、どんどん負の値、すなわち TMAH⁺ の酸解離反応が起こりにくく結果をしめした。これは QM/MM-ER 計算結果や実験結果と一致する。

これらの計算結果から、報告された TMA のプロトン化反応が表面では塩基性になるという実験結果は、溶媒和自由エネルギーの表面とバルクでの差が、TMA と TMAH⁺ で異なることに起因することがわかった。[4]

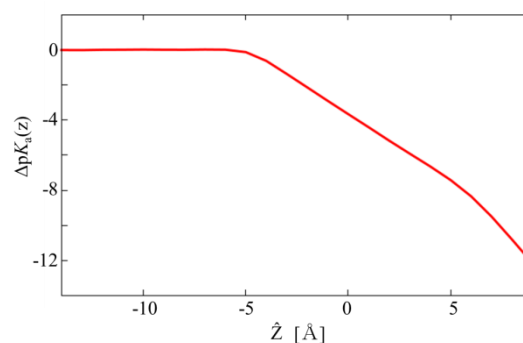


図 1 TMAH⁺, TMA の水溶液表面での溶媒和自由エネルギー変化

横軸は深さ \hat{Z} を表す。縦軸はその深さでの酸解離定数とバルクでの酸解離定数の差。

【謝辞】 今回の研究にあたり、京都大学の江波進一准教授と実験の詳細について有益な議論をしていただいた。

[1] Enami S. et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 1599-1604

[2] Takahashi H., et al., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 3989-3999

[3] Matubayasi N. et al., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 6070-6081

[4] Tabe Y. et al., submitted for publication.