

分子動力学シミュレーションによる アルコール単分子膜/水溶液界面での酸解離定数の決定

¹富山大学大学院 理工学研究部, ²東北大学大学院理学部, ³京都大学・ESICB

○吉田 俊将¹, 森田 明弘^{2,3}, 石山 達也¹

Determination of pKa in alcohol monolayer/solution interface by molecular dynamics simulation

○Toshimasa Yoshida¹, Akihiro Morita^{2,3}, Tatsuya Ishiyama¹

¹ Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, Japan

² Graduate School of Science, University of Tohoku, Japan

³ University of Kyoto, ESICB, Japan

【Abstract】

In this study, acid dissociation constant at surfaces or interfaces of aqueous solution, pK_a s, is considered by molecular dynamics (MD) simulation. The recent experimental surface-sensitive sum frequency generation (SFG) spectroscopic measurement revealed that 0.03 M NaOH aqueous solution at hexadecanol monolayer/aqueous solution interface drastically changes interfacial molecular structure in comparison with the monolayer/pure water interface. We first demonstrate that this drastic change of interfacial structure can be explained by deprotonation of hydroxy group of hexadecanol by MD simulation with polarizable model. Our goal is to find pK_a s of hexadecanol at hexadecanol monolayer/NaOH aqueous solution interface by assuming several deprotonation ratio in classical MD simulation and by finding a deprotonation ratio reproducing the measured SFG spectrum. To achieve this goal, we first develop polarizable model of hexadecanol and water that well reproduce radial distribution function (RDF) of hydrated hexadecanol monomer calculated by ab initio MD simulation. On the basis of the developed model, we carry out MD simulation, and determine pK_a s of hexadecanol at the interface.

【序】

「界面とバルクの酸解離定数は同じと考えてよいのか？」この問題は、界面での分子構造を理解する上で重要になる。2016年、Weiらは界面敏感な和周波発生(SFG)分光実験により、Hexadecanol単分子膜/純水界面に対して、純水を比較的低濃度(0.03M)のNaOH水溶液にすることにより界面構造が劇的に変化することを報告した[1]。論文[1]では、バルクと界面でのhexadecanolの酸解離定数は同じと仮定され、界面構造の変化はOH⁻の単分子膜への特異的な吸着に起因するものと議論された。しかし、溶媒環境が著しく異なるバルクと界面では、必ずしも pK_a が同じであるとは限らない。今回、電子分極効果を考慮した古典MD(CMD)シミュレーションにより、OH⁻の単分子膜への特異的な吸着は生じないことが明らかとなった。本研究の最終目的は、CMDシミュレーションでいくつか脱プロトン化率を仮定したHexadecanol単分子膜/NaOH水溶液界面の構造とSFGスペクトルを計算し、実験で報告されたSFGスペクトルを最もよく再現する脱プロトン化率を同定することにより、界面での酸解離定数 pK_a を決定することである。そのために、まずhexadecanolと水の分極モデルの開発を行った。分極モデルでは、Coulomb相互作用を点電荷として扱うと「polarization catastrophe」なる不安定化が生じることはよく知られている。この問題に対する1つの解決法として、電荷分布 ρ を点電荷ではなく、以下に示すようなGauss分布とする

ことにより近距離相互作用を damp させる方法がしばしば用いられる[2]。

$$\rho_{ai}(\mathbf{r}) = \frac{Q_{ai}}{(2\pi\xi_{ai}^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ai}|^2}{2\xi_{ai}^2}\right] \quad (1)$$

ここで、 Q_{ai} は分子*i*のサイト*a*の電荷、 \mathbf{r}_{ai} はその位置ベクトル、 ξ_{ai} は電荷分布の幅を表すパラメータである。今回の要旨では、パラメータ ξ の値を決めるために、*ab initio* MD (AIMD)シミュレーションと、(1)式を用いた CMD シミュレーションを行い、hexadecanol/水の動径分布関数(RDF)を計算することにより、AIMD の RDF を最もよく再現する ξ のセットを決定したプロセスについて報告する。

【計算方法】

AIMD シミュレーションは CP2K パッケージを用いて、BLYP/TZV2P+GTH 擬ポテンシャル+Grimme D2 分散力補正のレベルで行った。3次元周期境界条件のもと hexadecanol (1分子)と H₂O (128分子)からなる立方体ボックスに対して、定温定圧条件(温度 300K, 圧力 1atm)で 4ps の平衡化計算を行った。また、それぞれ初期構造の異なる 8本のトラジェクトリーに対して、合計 320ps の統計平均を行った。分極モデルには Drude Oscillator モデルを用い、CMD シミュレーションには GROMACS (Ver. 5.1) パッケージを用いた。

【結果・考察】

Fig. 1(a)に AIMD 計算で求められた水の水素と水の酸素間 (赤線)、水の水素と Hexadecanol の酸素間(青線)の RDF を示す。第一ピークに大きな違いがみられないことから、それぞれの酸素が水素と同等に配位することが分かる。次に、CMD における RDF のパラメータ ξ 依存性を調べた。純水において $\xi \rightarrow 0$ の極限(点電荷)で計算を行ったところ、polarization catastrophe が生じることを確認した。そこで、水の酸素に付属する Drude サイト(Fig. 2)に対し ξ を変化させて RDF を計算したところ、 $\xi = 0.5 \text{ \AA}$ が最適な値であることがわかった。水に対する ξ をこの値に固定し、hexadecanol を溶媒和させた CMD 計算を行ったところ、水酸基に対して $\xi \rightarrow 0$ の極限(点電荷)にした場合に polarization catastrophe が生じることを確認した。そのため、水酸基の酸素に付属する Drude サイト(Fig. 2)に対し $\xi = 0.5 \text{ \AA}$ を与えた。そのときの RDF の結果を Fig. 1(b)に示す。分極相互作用の不安定性は避けられるものの、水の水素と Hexadecanol の酸素間(青線)の第一ピークの位置が AIMD 計算の結果と比べて小さくなることがわかる。これは、CMD における水と Hexadecanol の相互作用が比較的強いことを示している。そこで、Hexadecanol の酸素に付属する lone pair サイトに対しても $\xi = 0.5 \text{ \AA}$ を与えた。そのときの RDF の結果を Fig. 1(c)に示す。このとき、AIMD 計算の第一ピークの傾向を CMD 計算でよくとらえていることがわかる。発表当日は、この分極モデルを用いた界面構造、SFG スペクトル、pK_as の決定に関して議論を行う予定である。

【参考文献】

- [1] Y. Wen et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15224
- [2] P. T. Kiss et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 5513–5519
- [3] V. M. Anisimov et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1927–1946
- [4] G. Lamoureux et al. *Chem. Phys. Lett* **2006**, *418*, 245–249

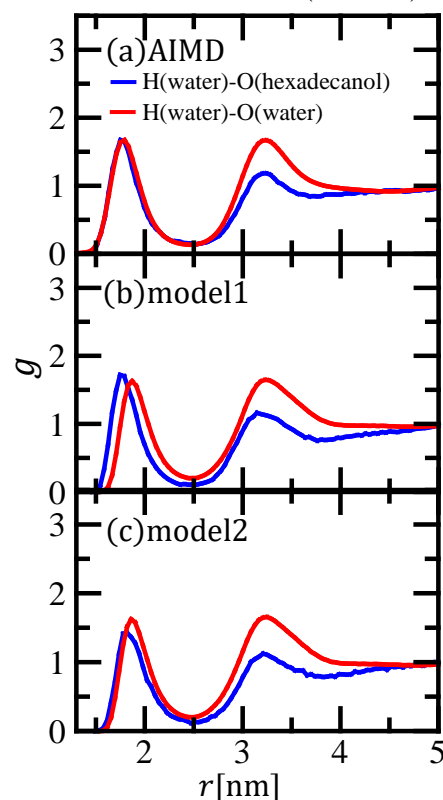


Figure 1. RDFs of hydrogen in water and oxygen in water or hexadecanol.

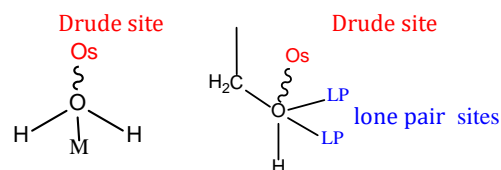


Figure 2. Drude polarizable model of terminal group of hexadecanol(right)[3] and water(left)[4].