

量子化学計算による超臨界水中における水分子 のイオン解離反応の自由エネルギー計算

(阪大院基礎工) ○ 高橋英明 *、佐藤 亘、新田友茂

1. 緒言

水中の水分子のイオン解離は、溶液中で起こる最も基本的な反応であり、多数の分子が静電場として反応に関与するので量子化学計算や分子シミュレーションの対象としても興味深い。溶液中の化学反応を研究する上で、反応する溶質を量子化学的に扱うことは必須である。我々は、これまでに密度汎関数法 (DFT) に基づく量子化学計算により溶質分子の電子状態を第一原理的に計算し、溶媒としての水分子を古典的なモデルで記述するハイブリッド型の第一原理分子動力学法 (Quantum Mechanical /Molecular Mechanical (QM/MM) 法) を開発してきた[1]。この手法によれば、遷移状態や反応中間体などの分子の電荷分極を、溶液の熱力学条件に関わらず非経験的に決定することが可能である。また、QM/MM法は通常の古典分子動力学計算では考慮できない電子密度の広がりやその揺らぎなども再現できる。

溶液中の反応経路を決定する最も重要な量は、言うまでもなく反応に対する自由エネルギー変化であり、第一原理的に自由エネルギーを決定することは量子化学においても重要な課題の一つとなっている。最近、Matubayasi らは、溶質-溶媒間相互作用エネルギーの分布関数を変数とする溶媒和自由エネルギーの表式 (エネルギー表示の理論) を提案し[2]、古典分子動力学シミュレーションで得られたエネルギー分布関数から様々な分子の溶媒和自由エネルギーを高い精度で計算することに成功した。エネルギー表示の理論はシミュレーションとの融合が容易であるだけでなく、RISM (Reference Interaction Site Model) 理論で現れる相互作用点という概念を必要としないので、量子化学的な方法に馴染みやすい。

超臨界水中の水分子のイオン解離反応は、超臨界水の持つ大きな反応性と考えられており、解離反応の自由エネルギーの密度依存性やその物理化学的背景を第一原理的に研究することは重要である。本研究ではQM/MM計算とエネルギー表示の理論をカップルさせた方法により、様々な熱力学条件下での水のイオン解離の自由エネルギーを計算する。

2. 理論と計算方法

QM/MM 法では、全系のハミルトニアン H を、以下のように表す。

$$H = H_{QM} + H_{MM} + H_{QM/MM}$$

上式右辺の第 1 項、第 2 項はそれぞれ、量子化学的 (QM) に取り扱う溶質分子のハミルトニアン、古典的 (MM) に取り扱う溶媒水分子間の相互作用を表す項である。また、第 3 項は QM 系と MM 系の相互作用を表すハミルトニアンであり、次式で表せる。

$$H_{QM/MM} = - \sum_{s,i} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \cdot q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^s|} d\mathbf{r} + \sum_n \sum_{s,i} \frac{Z_n \cdot q_i}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i^s|} + V_{LJ}$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は座標 $\mathbf{r}$ での QM 系の電子密度であり、 $\mathbf{r}_i^s$ 、 q_i はそれぞれ s 番目の水分子の i 番目の点電荷の座標及び水分子の i 番目のサイトの電荷である。また、 Z_n 、 $\mathbf{R}_n$ は、それぞれ、 n 番

目の原子核の電荷と位置座標を表す。この式の右辺の第1項はQM系の電子雲と古典水分子の点電荷とのクーロン相互作用を、第2項はQM系の原子核と点電荷との相互作用を表し、第3項はQM - MM 間の Lennard-Jones ポテンシャルである。

本研究では、 H_2O とその解離生成物である OH^- 、 H_3O^+ をQM系の分子とし、これらの電子状態を、BLYPを交換相関汎関数とする Kohn-Sham の密度汎関数法により計算した。また、255個の溶媒水分子をMM系の分子とし、これらを TIP4P モデルで記述した。溶液系 100 ps、純溶媒系 200 ps の QM/MM 計算の統計平均により溶質－溶媒間相互作用エネルギーの分布関数 $\rho(\epsilon)$ 、 $\rho_0(\epsilon)$ を求め、これらをエネルギー表示の近似的な汎関数に代入することにより活性化自由エネルギーを求めた。密度 0.1 ～ 0.6 g/cm^3 、温度 600 K ($T_r = 1.07$) の超臨界水における各溶質の溶媒和自由エネルギーを計算し、イオン解離の自由エネルギーの密度依存性を計算した。

3. 結果と考察

図1に、溶液の温度一定 ($T_r = 1.07$) で、密度を 0.1 から 0.6 g/cm^3 まで変化させたときの反応物及び生成物の溶媒和自由エネルギーの密度依存性を示した。この図より、密度の増加とともに水分子の溶媒和自由エネルギーは緩やかに減少するのに対して、イオン種のそれは急激に減少することが分かる。結果として、図2に示すようにイオン解離の自由エネルギーも密度とともに単調に減少する。解離の自由エネルギー変化 ΔG を内部エネルギー項 ΔH とエントロピー項 ($-T\Delta S$) に分けたところ、 ΔH は密度に依存せずほぼ一定であるのに対して、エントロピー項は密度に対して顕著に減少することが分かった。これは、イオン周りの溶媒水分子の凝集に伴うエントロピーの減少が、低密度の方が高密度領域に比べて極めて大きいという事実を反映している。解離自由エネルギーの密度依存性は、傾向において実験結果を良く再現しているが、エネルギーの絶対値は合わない。今後、 OH^- の電子密度の揺らぎの効果や、hydronium イオンが Zundel 型 (H_5O_2^+) や Eigen 型 (H_9O_4^+) を形成する可能性について考察する必要がある。

Reference:

- [1] H. Takahashi, T. Hori, H. Hashimoto, T. Nitta, *J. Comput. Chem.*, **22**, 1252(2001)
- [2] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **113**, 6070(2000)

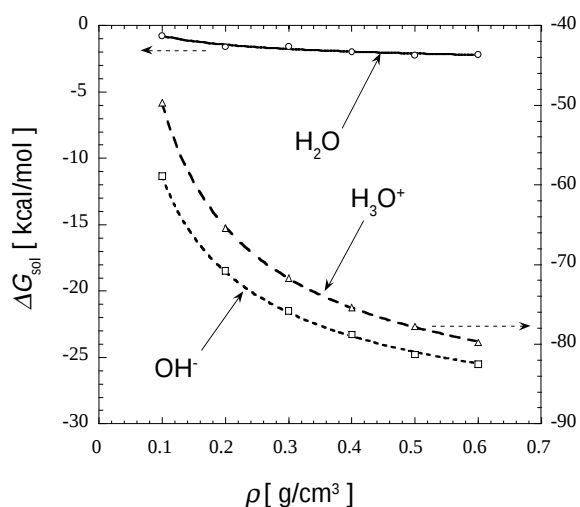


図1 $T_r = 1.07$ での反応物及び生成物の溶媒和自由エネルギーの密度依存性

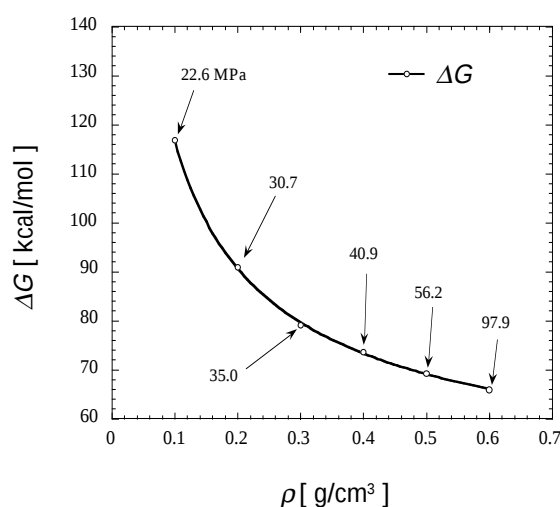


図2 $T_r = 1.07$ での解離の自由エネルギーの密度依存性。矢印は、対応する圧力[MPa]を表す。