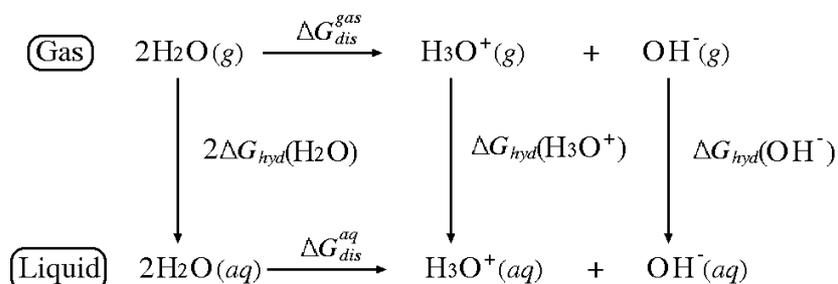


【序】水中での水の自己解離反応,  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  は酸塩基反応の基本であり, 様々な溶液反応や生体反応に関係する最も重要な化学反応の一つである. この反応の平衡定数を示す水のイオン積  $K_w$  が, 常温において  $10^{-14}$  であることはだれもが知っている. また, 1960 代後半から 1980 年代前半にかけての一連の実験により, 超臨界状態に及ぶ広い範囲についての  $K_w$  の温度・圧力依存性も明らかになっている. しかし, その詳細な分子的な機構については未だ明白であるとは言えない. 水中で水分子がイオンに解離することでその水和の構造がどのように変化するのか. それがエネルギー, エントロピーといった熱力学量にどのように影響を与えるのか. また, それらが温度と圧力の変化にどのように影響を受けるのか. このような微視的な問題に明確な答えを与えるためには計算機による分子シミュレーションが不可欠である. 本研究では分子力場計算と QM/MM 法を組み合わせた方法を用いて, 常温から気相に近い高温の超臨界状態の計算を行い, この問題を明らかにした.

【方法】 $K_w$  は水中での水の解離自由エネルギーから計算することができる.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]^2 \exp(-\beta\Delta G_{dis}^{aq})$$

この解離自由エネルギーを計算するには二つの方法が考えられる. 一つは何らかの拘束をかけて水中での解離反応を直接シミュレートする方法, もう一つは熱力学的サイクルを使って, 気相中の解離エネルギーと  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  それぞれの水和自由エネルギーから計算する方法である. 本研究では後者を採用した.

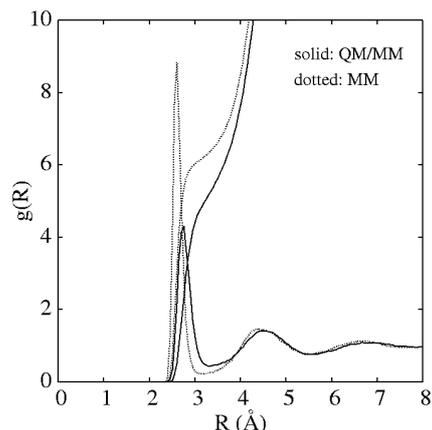


気相中のイオン解離には難しいことはなく, そのエネルギーは通常の *ab initio* 計算で容易に求めることができる. これに対し, 水中のイオンの状態を計算機上で定量的に再現することは非常に難しい. これはイオンと水の間の強い相互作用が引き起こす様々な問題 (長距離力, 水素結合ネットワークの破壊) や凝縮相中のイオンの電子状態の記述の困難さ (電荷移動, 多体効果) による. 特に後者の問題は深刻であり, たとえば通常の分子力場法 (MM) の計算ではイオンに対する水分子の配位数すら再現できないことが知られている.

この問題を解決するために, 本研究では溶質と周囲の水分子を QM 領域とする QM/MM MD 計算を行った. この計算では QM として HF/6-31G(d), MM として SPC/E ポテンシャルを採用した. HF/6-31G\* は低い計算コストにも関わらず水-水相互作用を良く再現する計算レベルである. また SPC/E は常温常圧の水の性質だけでなく, 臨界点を非常に良く再現することが知られている ( $T_c=640\text{K}$ ,  $\rho_c=0.27\text{g/ml}$ ,  $P_c=14\text{MPa}$ ).

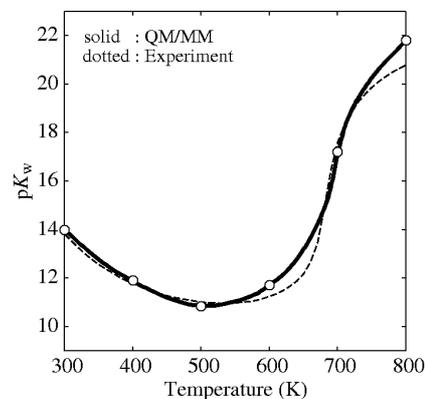
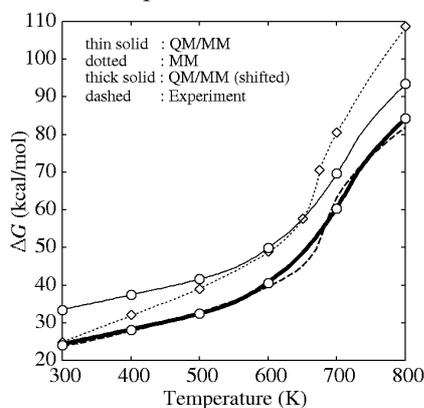
【結果と考察】前述のように, MM 法ではイオンの配位数を正しく再現することが難しい. こ

の問題は、溶質と第 1 水和圏までを QM で扱うことにより解決する。図に OH の動径分布関数と配位数を示す。この図の MM 計算で使われたイオン-水相互作用のパラメーターは、電子状態計算の相互作用エネルギーをおおよそ再現するものである。しかし図から明らかに MM が配位数を大きく見積もっていることがわかる。方向性を持たない点電荷のクーロン相互作用と LJ 相互作用だけでは OH の分子軌道の性質 (O 原子が平面的に 4 本の水素結合を持つ) を再現できないのである。



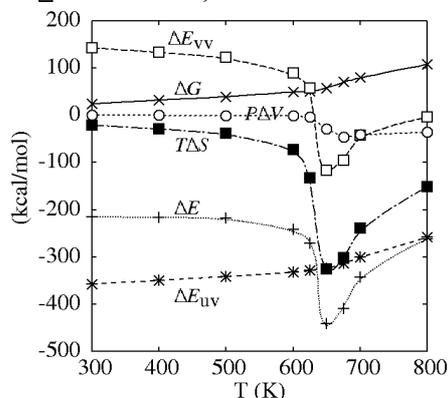
水和構造を正しく再現することによりはじめて水和自由エネルギー、またそれから得られる  $pK_w$  の温度依存性を再現できる。図に 20Mpa(実験では 32Mpa に相当)における水中でのイオン解離の自由エネルギー、ならびに  $pK_w$  の温度依存性を示す。

自由エネルギーは 650K まで緩やかに増加し、その後傾きが急になる。これは、高密度の液体状態と臨界点を越えた気体に近い状態で水和の状態が異なっていることを示している。この自由エネルギーの温度依存性



を  $pK_w$  に直して見てみると、水は臨界点までは温度の上昇とともにイオン解離しやすくなり、その後急激に解離しにくくなっていることが分かる。

このような水和自由エネルギーの振る舞いはどのような要因によるのだろうか? これを明らかにするため、自由エネルギー  $\Delta G$  をその成分  $\Delta E$ ,  $T\Delta S$ ,  $P\Delta V$  に分割し、それらをさらに細かく溶質-溶媒相互作用による成分と溶媒-溶媒相互作用による成分に分けて解析を行った。その結果、 $\Delta E$  と  $T\Delta S$  の溶媒-溶媒相互作用による成分は臨界点近傍で発散的に振る舞うこと、しかしながらそれらは互いにキャンセルすることが明らかになった。水和自由エネルギーには溶質-溶媒相互作用による成分だけが直接的に関与し、弱い温度依存性の原因はイオンと水の間の強い相互作用にあるのである。



当日は以上に加え、QM/MM と MM の違いとその原因の詳細、分割されたそれぞれの熱力学量の振る舞いや水和構造との関連なども紹介する。