

RISM に基づく多成分溶液中の溶媒和に関する理論的研究

(京大院工) ○城戸健太郎、佐藤啓文、榊茂好

1. Introduction

理論的な溶液の研究には、分子シミュレーション(Monte Carlo や Molecular Dynamics)による方法や分子を統計力学的に扱ったモデルである Reference Interaction Site Model (RISM) による方法などがある。これらの方法は純溶媒を初めとして多くの分子性液体に適用され、平均的な液体構造や溶質分子に対する溶媒和の構造及び、そのエネルギーなどについて調べられてきた。計算機の性能の向上に伴い、近年では純溶媒ばかりでなく多成分溶媒のシミュレーションも多くなされてきている。しかし、多成分溶媒に RISM を適用した研究例は少ない[1][2]。分子シミュレーションでは、コストの問題(例えば、様々な pH をとる溶媒のシミュレートでは、pH=5 の実現に少なくとも 10^5 個の H_2O と 1 個のプロトンが必要。)で計算が困難な系も、RISM による方法ならばそのような問題を回避することができ、より現実的な系の計算が実行できる。本研究では、溶液の研究を行う上で多くの利点を持つ RISM を用いて、より現実的な溶液(多成分溶液)を扱い、その溶媒和の構造や安定化エネルギーについて考察することを目的とする。これを Water-Dimethyl Sulfoxide (DMSO) 2 成分系溶液に適用し、モル分率(X_{DMSO})を変化させて、その溶媒構造の変化について調べた。

2. Method

溶媒-溶媒間及び、溶質-溶媒間の RISM 方程式は次で与えられる。

$$h^{VV} = w^V c^{VV} w^V + w^V c^{VV} \rho^V h^{VV} \quad (1)$$

$$h^{UV} = w^U c^{UV} w^V + w^U c^{UV} \rho^V h^{VV} \quad (2)$$

h は全相関関数、 c は直接相関関数である。 w は分子内相関関数と呼ばれ、分子の構造に依存する。 ρ は数密度行列である。 U は solute を、 V は solvent を表す。(2)式は、溶質を無限希釈で溶媒に溶かした場合の表式である。RISM 方程式はもともと多成分でも成り立つ方程式であり、純溶媒から多成分系溶媒への拡張は、 w 及び ρ 行列を要素の数だけ拡大することによって達成される[1]。 h 及び c は未知なので、もう一つの関係式を用いてそれらを連立させなければならない。その関係式は Closure Relation と呼ばれる。本研究では Kovalenko-Hirata Closure を用いた。 $\beta = 1/k_B T$ 、 u を Potential 関数として

$$c = \begin{cases} \exp(\chi) - (h - c) - 1 (\chi < 0) \\ -\beta u (\chi \geq 0) \end{cases} \quad (\chi = -\beta u + h - c) \quad (3)$$

である。

3. Potential Function

Potential は Pairwise-Additive と考え、Coulomb 項と Lennard-Jones 項の和で表現した。 r は Interaction Site 間の距離である。 q は Interaction Site 上の電荷、 σ と ε は Lennard-Jones parameter をそれぞれ表す。

$$u_{\alpha\gamma} = \frac{q_\alpha q_\gamma}{r} + 4\varepsilon_{\alpha\gamma} \left\{ \left(\frac{\sigma_{\alpha\gamma}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\gamma}}{r} \right)^6 \right\} \quad (5)$$

水には Simple Point Charge (SPC) モデルを採用し、 $\sigma_H = 1.00$ (Å)とした。DMSO は 4 点モデルとし、Potential parameter は Ref[3]によった。

4. Result and Discussion

計算は $X_{\text{DMSO}} = 0.00$ (水), 0.05, 0.19, 0.35, 0.64, 0.81, 1.00(DMSO) に対して行った。無限希釈系 ($X_{\text{DMSO}} = 0.00, 1.00$) の計算には式(2)を用いた。Fig.1, 2 は、水と水の間を相関を表す動径分布関数(RDF)である。RDF は $X_{\text{DMSO}} = 0.64$ までは RDF の値が等しくなる点 ($r = 4.6, 6.3$) を通っているが、 $X_{\text{DMSO}} = 0.81$ ではいずれの点も通らず、 4.0 \AA 以上で大きく異なっている (Fig.1)。また、Fig.2 においても同様の傾向が見られる。これらより、水の基本的な液体構造が $X_{\text{DMSO}} = 0.64$ 程度まで保持され、それ以上では異なる液体構造になると考えられる。

Fig.3 は DMSO と H_2O の間の相関を表す RDF である。 $r = 1.7 \text{ \AA}$ 付近の鋭い 1st ピークは水素結合を表すものであり、 X_{DMSO} の増加と共にその値は増加している。SPC 同士の場合に比べてピークが高く、配位数が多いため、DMSO-水の水素結合の方が水-水間に比べて強く、 X_{DMSO} の変化に対して敏感である。

Fig.4 に DMSO と DMSO の相関を表す $\text{O}(\text{DMSO})$ と $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ の間の RDF を示す。 X_{DMSO} が大きいときは 1st ピークが 2 つに割れている ($r = 3.5, 4.7 \text{ \AA}$) が、 X_{DMSO} の減少に伴って $r = 4.7 \text{ \AA}$ のピークはその位置を前方にシフトさせながら消失している。ピークがスプリットしていることから純粋な DMSO では、DMSO が取る特徴的な構造は 2 つあることが示唆され、 X_{DMSO} が大きい範囲では $r(\text{S-O}) = 4.7 \text{ \AA}$ なる構造が主であるが、 X_{DMSO} が減少すると、 $r(\text{S-O}) = 3.5 \text{ \AA}$ となる構造の寄与が増大することが分かる。

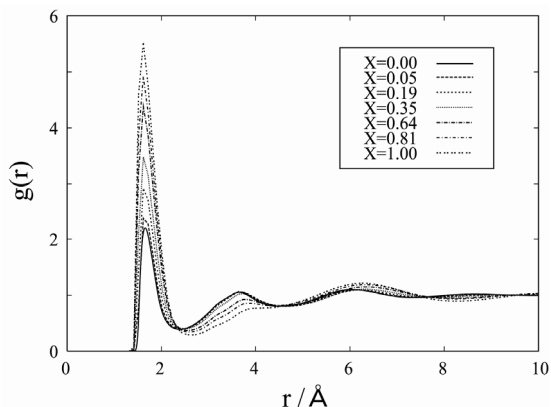


Fig.3 $\text{O}(\text{DMSO})$ と $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ の間の動径分布関数の X_{DMSO} に対する変化。1st ピーク ($r = 1.7 \text{ \AA}$) は水素結合を表している。

[1] Kinoshita, M.; Hirata, F. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5202.

[2] Yoshida, K.; Yamaguchi, T.; Kovalenko, A.; Hirata, F. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 5042.

[3] van der Vegt, N. F. A.; van Gunsteren, W. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1056.

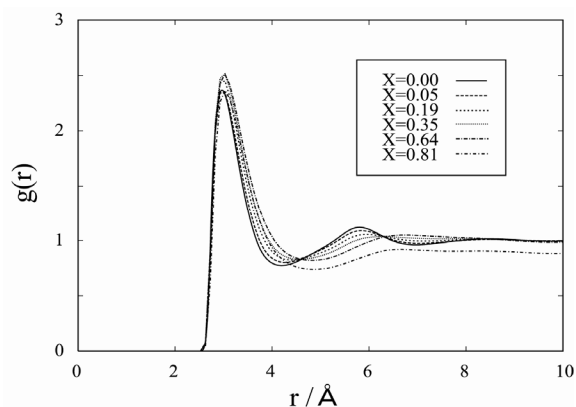


Fig.1 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ と $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ の間の動径分布関数の X_{DMSO} に対する変化。

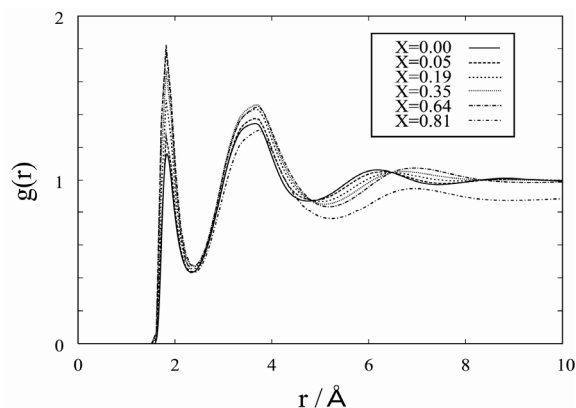


Fig.2 $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ と $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ の間の動径分布関数の X_{DMSO} に対する変化。1st ピーク ($r = 1.7 \text{ \AA}$) は水素結合を表している。

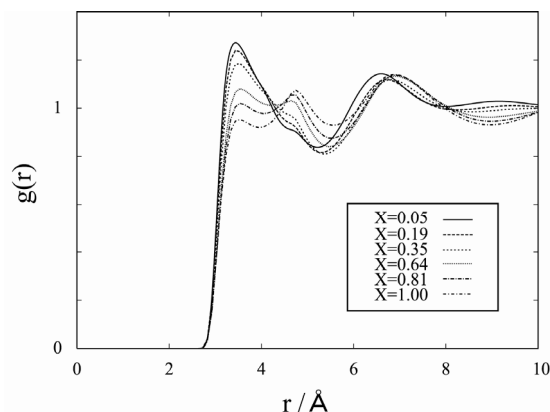


Fig.4 $\text{O}(\text{DMSO})$ と $\text{S}(\text{DMSO})$ の間の動径分布関数の X_{DMSO} に対する変化。