

2P151

分子動力学計算によるトリエチルアミン-水混合溶液の相分離ダイナミクス ：レーザー温度ジャンプ法を用いた実験結果に対する分子論的背景

(分子研¹, 姫路独協大薬², IMRE, Singapore³, 東北大院理⁴) ○梶本真司¹, 吉井範行², Jonathan Hobley³, 福村裕史⁴, 岡崎進¹

【序】いくつかの混合溶液は温度の変化に伴って、均一な1相から濃度の異なる2つの相に相分離することが知られている。このうち、トリエチルアミン(TEA)-水や2-ブトキシエタノール-水などの混合溶液は下部臨界点を持ち、温度の上昇に伴って2相に分離する。このような混合溶液の相分離過程では、異分子間の水素結合が重要な役割を果たすと考えられており、レーザー温度ジャンプ法を用いた時間分解測定では、相分離過程における水素結合の変化が観測されている^{1,2}。その結果から温度上昇後それぞれの相が生成し、相の濃度が平衡濃度に達するまでには1 μ s程度かかると考えられている。このような相の形成過程における分子集団の挙動を詳細に解明するために、本研究ではTEA-水混合溶液の相分離過程を対象として分子動力学計算を行い、相分離初期過程における水素結合の変化について考察した。計算では下部臨界点以下の混合状態にある溶液を初期状態とし、系全体の温度を下部臨界点以上に上昇させることにより相分離を誘起した。相分離過程に伴う水素結合の解離を観測し、実験結果と比較することにより相分離初期過程における分子の挙動について考察した。

【計算手法】計算には240個のTEA分子と1320個の水分子からなる、 $\sim 40 \times 40 \times 80 \text{ \AA}^3$ の直方体のセルを用いた。水分子はTIP4Pを用いて表し、TEA分子にはOPLSAAモデル³をもとに静電相互作用パラメータを変え、下部臨界点を持つように最適化したOPLSモデルを用いた。これらのモデルを用いた時に得られる、TEA-水混合溶液の相図をFig.1に示す。下部臨界点は280 K付近にあると考えられる。相図上で混合状態にある273 Kの平衡状態を初期配置とし、系全体の温度を343 Kに上昇させ、相分離を誘起した。計算はNPTアンサンブルで行い、圧力は1 atmとした。

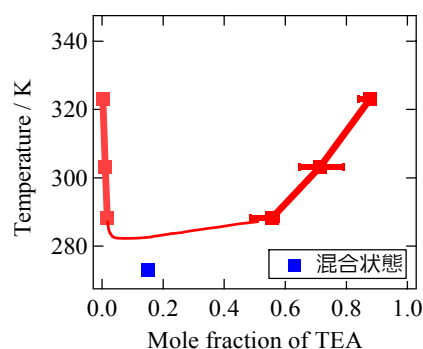


Fig.1 分子動力学計算によって得られたTEA-水混合溶液の相図

【結果と考察】Fig.2に温度上昇によって誘起された相分離過程の様子を混合溶液のスナップショットとして示した。系の熱浴の温度を343 Kに上昇させた時間を時間原点($t=0$)とした。低温で混ざり合っていたTEA分子と水分子が温度上昇後、徐々にTEA相と水相の2相に分離していく様子が確認された。273 Kにおける平衡状態では、溶液内に大きな濃度揺らぎが存在しており、その濃度揺らぎをもとにそれぞれの相領域が形成され、相分離が進んでいった。それぞれの相領域の濃度は時間とともに純粋に近づき、およそ3 ns程度で平衡濃度に達した。最終的に、TEA相と水相が形成する界面の面積が最小になるように、界面が計算に用いた直方体のセルの長軸と垂

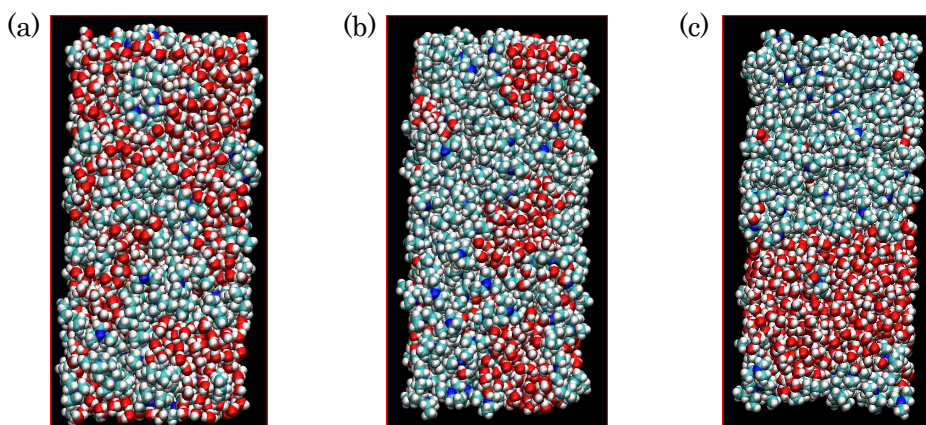


Fig.2 温度上昇に伴う混合溶液の変化。図中、赤色は酸素原子を、青色、水色はそれぞれ TEA 分子の窒素原子、炭素原子を表す。

(a) $t=-120$ ps, (b) $t=500$ ps, (c) $t=3000$ ps

直をなすように界面が形成され、平衡状態に達した。平衡到達後も、それぞれの相に異分子が相互に溶解しており、界面を超えるような分子の交換も観測された。実験結果に比べ平衡化に要した時間が 3 ns と短かったのは、計算に用いたセルのサイズにより形成される相のサイズが制限されたためであると考えられる。

Fig.3 に相分離過程に伴う、TEA-水分子間の水素結合数の時間変化を示した。水素結合は O 原子, N 原子間の距離と分子間に働く相互作用の大きさから定義した。温度上昇前の混合状態ではほとんどすべての TEA 分子が水分子と水素結合を形成しているが、温度上昇後、相分離が進むに伴って水素結合数が 2 つの過程を経て減少していく様子が確認された。水素結合数はまず急激に減少し、その後、3 ns 程度まで緩やかに減少し続けた。初めに観測された急激な水素結合の解離は、温度上昇に由来する回転運動の増加などによると考えられる。この時間領域においては、水-水分子間の水素結合の解離も確認された。一方、その後続いた緩やかな水素結合の変化は分子の移動を伴った相分離過程による水素結合の解離であると考えられる。また、この時間領域では混合溶液の体積も変化し続けており、相分離過程に伴って溶液構造が変化し続けていることが分かる。これらの結果とレーザー温度ジャンプ法を用いた実験結果を比較することにより、相分離過程における分子集団の挙動について考察する。

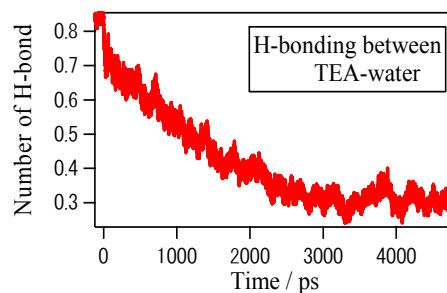


Fig.3 相分離過程に伴う TEA-水分子間の TEA1 分子あたりの水素結合数の時間変化

【参考文献】

- [1] A. Takamizawa, S. Kajimoto, et al., *Phys. Rev. E* 68 (2003)
- [2] J. Hobley, S. Kajimoto, et al. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003)
- [3] R. C. Rizzo, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999)