

## 分子動力学を用いた水-空気界面におけるクマリン分子の配向についての理論的研究

(理研・田原分子分光<sup>\*</sup>、東北大院理<sup>\*\*</sup>、九大情報<sup>\*\*\*</sup>)

○渡邊秀和<sup>\*</sup>、山口祥一<sup>\*</sup>、森田明弘<sup>\*\*</sup>、南部伸孝<sup>\*\*\*</sup>、田原太平<sup>\*</sup>

【序】我々は、界面選択的偶数次非線形分光の新しい方法を開発し、それを用いて特に液体界面の構造とダイナミクスを研究している。その中で界面活性な極性指示分子であるクマリンについて、空気/水界面での配向と溶媒和発色のために非常に興味深い相関があることを発見した。今回、この実験結果を理論的に検討するため、分子動力学を用いて、空気/水界面のクマリンの振るまいを調べた。

【計算方法】16Å立方のシミュレーション領域に水分子を約1000個配置し、クマリン1分子を置いて計算した。速度 Verlet 法を用いて、ミクロカノニカルアンサンブルで温度が約300Kになるよう調節した。界面と平行な2方向に、2次元の周期境界条件を置いた。ポテンシャルはCHARMM[1]を用い、部分電荷はMerz-Kollman-Singh法による静電ポテンシャルを使った。クマリンはC110とC314について計算した。それぞれの分子の構造を図1に示す。

【結果と考察】初期配置として、クマリン分子をシミュレーション領域の中央付近に置いた。時間ステップを1fsとして、約7nsまで計算した。図2にクマリン分子の重心の座標の時間ステップ依存を示した。C110は約0.3ns、C314は約0.5nsで界面に浮上した。図3に界面に垂直な方向と、図1で示したN原子とO原子を結んだベクトルとのなす角の余弦( $\cos\theta$ )の分布をしめす。これは、 $\cos\theta$ がゼロに近いほど、クマリン分子が界面に平行に横たわり、1に近いと垂直に立つことになる。C110のピークはC314より $\cos\theta$ の値が大きく、界面でより立っていると考えられる。またいずれも $\cos\theta=1$ の側に裾があり、酸素を上にして分子が立つ配向が少しあることがわかる。

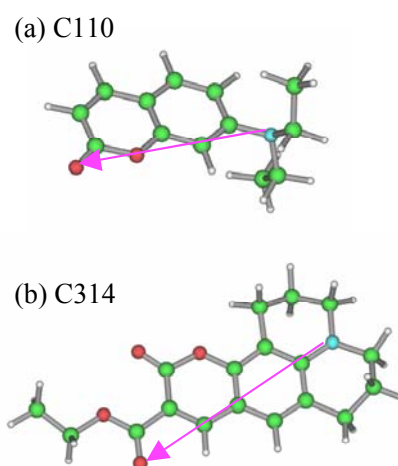


図1.クマリン C110 と C314 の構造。  
矢印は界面に垂直方向とのなす角を  
決めるための NO ベクトル。

さらに、次の式で定義される  $D$  を用いて、見かけの配向角  $\theta_0$  を求めた。

$$D = \frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle} = \cos^2 \theta_0$$

ここで  $\langle \cos \theta \rangle$ 、 $\langle \cos^3 \theta \rangle$  は、それぞれ  $\cos \theta$ 、 $\cos^3 \theta$  の平均値である。 $\theta_0$  を求めると、C110 は  $54.32^\circ$  で、C314 は、 $57.83^\circ$  となる。C110 が界面でより垂直に立つことになるが、これは、二倍波発生(SHG)の偏光依存の測定により実験的に得られた結果と定性的に一致する。

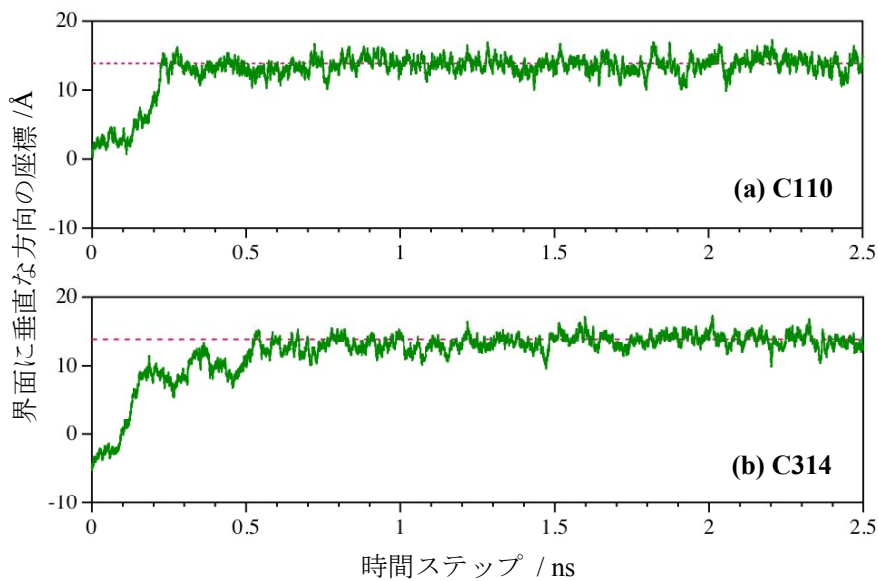
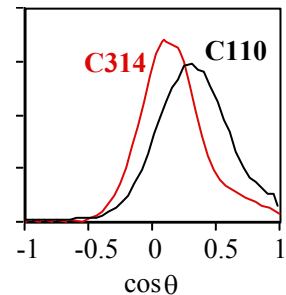


図 2. C110 と C314 分子の重心の座標の時間ステップ依存。2.5ns までしめた。縦軸は界面と垂直な方向の座標。水平の破線はギブス分割面。

表 1. NO ベクトルと界面に垂直な方向とのなす角を用いた、C110 と C314 についての、 $\langle \cos \theta \rangle$ 、 $\langle \cos^3 \theta \rangle$ 、 $D$  と  $\theta_0$ 。

	$\langle \cos \theta \rangle$	$\langle \cos^3 \theta \rangle$	$D$	$\theta_0 = \cos^{-1} \sqrt{D}$
C110	0.3405	0.1159	0.3401	$54.32^\circ$
C314	0.1795	0.0509	0.2835	$57.83^\circ$



【引用文献】[1] A. D. MacKerell, Jr. et al. J. Am. Chem. Soc., (1995), **118**, 11946.

図 3. C110 と C314 の、 $(\cos \theta)$  の分布。