

水-有機溶媒界面の SFG シミュレーション

(東北大院・理) ○佐藤 祐史, 石山 達也, 森田 明弘

【序】水-有機溶媒の界面は、物質の抽出などで重要であるのみならず、近年反応場としての利用の開拓が期待されている。水-有機溶媒の液々界面の構造を分子レベルで理解することは、それらの研究に役立つはずである。界面情報を得る強力な手法として和周波発生(SFG)分光がある。SFGは系の反転対称性の破れによって起こる現象であり、界面の振動分光として使用する手法が近年広く利用されている。SFGは界面構造の変化に敏感であるが、その構造を同定することはしばしば難しい。そこで分子動力学(MD)シミュレーションにおいてSFGスペクトルを計算し、実験値スペクトルと比較することでより正確な判断を与えることができる。

水-有機溶媒界面について、RichmondらによるSFGスペクトル測定の興味深い結果がある^[1]。右の図はそれぞれ四塩化炭素(CCl₄)-水界面、1,2-ジクロロエタン(DCE)-水界面、水の気液(Vapor-Water)界面におけるSFGスペクトルの測定結果である。Vapor-Water界面とCCl₄-Water界面にみられる鋭いピークは界面で水素結合していないFree OHの振動によるものである。顕著な変化として、1)CCl₄-Water界面におけるFree OHピークのレッドシフト、2)DCE-Water界面におけるFree OHピークの消失、をあげることができる。これらの変化は水の界面構造の大きな変化によるものと考えられるが、その詳細はまだ明らかではない。

本研究ではCCl₄-Water界面とDCE-Water界面を対象としてMDシミュレーションを行い、SFGスペクトルを計算しそれぞれのスペクトル変化の原因を考察する。

【計算】SFGスペクトルの強度は二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の絶対値の二乗に比例する。二次の非線形感受率は次式のように振動数依存のある共鳴項 $\chi^{(2),res}$ と振動数依存のない非共鳴項 $\chi^{(2),nonres}$ の和であらわされる。

$$\chi^{(2)} = \chi^{(2),res} + \chi^{(2),nonres}$$

$\chi^{(2),res}$ は次式のように時間相関関数をフーリエ変換することで求められる^[2]。

$$\chi_{ijk}^{(2),res} = \frac{i\omega_{IR}}{kT} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle A_{ij}(t) M_k(0) \rangle_{cl}$$

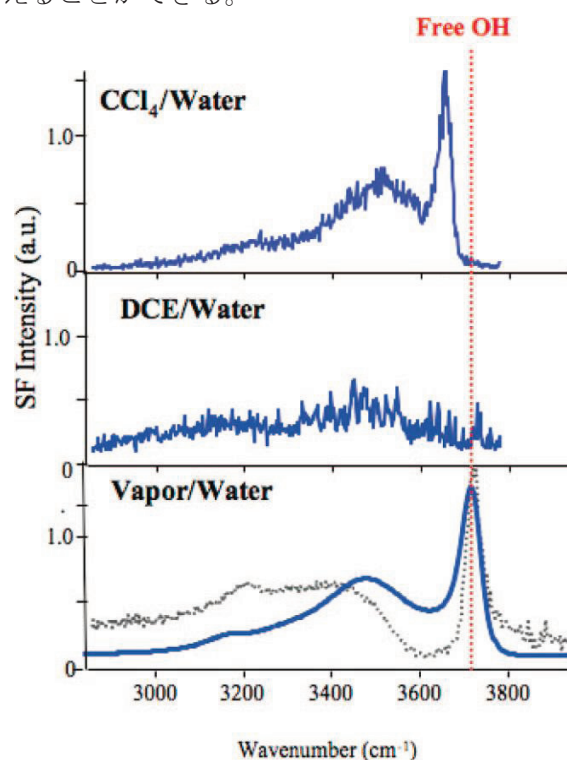


図 1 OH 振動領域の実験値 SFG スペクトル^[1]

ここで A, M はそれぞれ系のラマンテンソル、双極子モーメントを、 $\langle \rangle_d$ は古典力学においてアンサンブル平均をとること表している。 $\chi^{(2), \text{nonres}}$ は振動成分がない領域の実験値スペクトルから推定される値を定数として与え SFG スペクトルを計算している。

MD シミュレーションは気体-水-有機溶媒-気体のスラブ構造で行い、十分な気体領域の長さを取り Ewald 法による三次元周期境界における上下の液体層の影響が無いようにした。また、約 25°C に温度を設定しマイクロカノニカルアンサンブルにおいてシミュレーションを行った。時間発展には速度ベルレ法を用い、時間ステップを 0.6 fs とした。

分子モデルは、Charge Respons Kernel モデルによって外場に対する点電荷の変化による分極を考慮した polarizable かつ flexible なモデルを用いた。水についてはハロゲン化ナトリウム水溶液の気液界面における同様の研究^[4]で用いられた 5 点モデルを使った。DCE と CCl₄ については密度、溶媒和エンタルピー、動径分布関数の実験値を再現するように Lennard-Jones パラメータを調整し、基準振動数が実験値と合うような分子内ポテンシャルを新たに与えてモデルを作成した。

【結果・考察】 CCl₄-Water 界面に関して十分な平衡化ののちに合計 150ns の計算を行った。

Vapor-Water 界面についても同様に合計 30ns の計算を行った。図 2 は Vapor-Water 界面のスペクトルと CCl₄-Water 界面について $\chi^{(2), \text{nonres}}$ の値をそれぞれ実験値から推定される CCl₄-Water 界面での値 0.0、Vapor-Water 界面での値 -1.0 にした場合のスペクトルである。Vapor-Water 界面から CCl₄-Water 界面へのスペクトル変化は実験に近い形で得られている。現在のモデル計算における CCl₄-Water 界面の Free OH ピークのレッドシフトは 14cm⁻¹ である。図 2 の下段をみるとレッドシフトの原因の大半が非共鳴項 $\chi^{(2), \text{nonres}}$ の変化によってもたらされていることが分かる。現在のモデル計算のレッドシフトは実験値 36cm⁻¹ に比べ小さいが、少なからず $\chi^{(2), \text{nonres}}$ の値による影響があることが分かった。

DCE-Water 界面については現在計算中であり、当日は DCE-Water 界面の計算結果を含めてシミュレーションと分子モデルの詳細、構造及びスペクトルの解析結果、各界面におけるスペクトル変化の原因を報告する予定である。

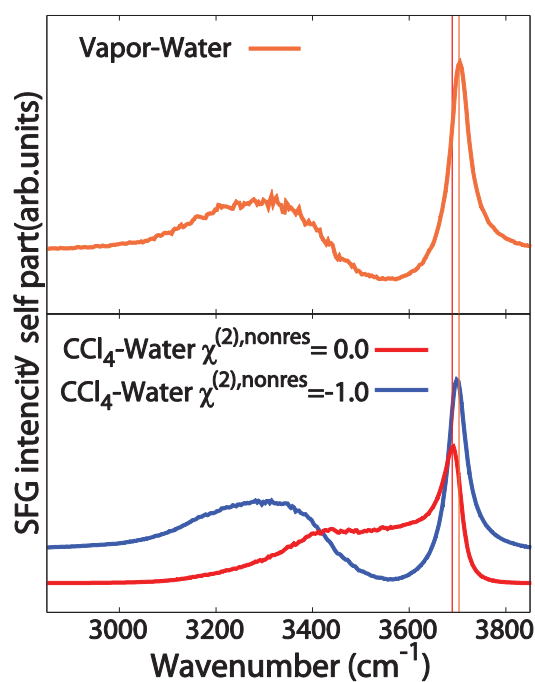


図 2 OH 振動領域の計算値 SFG スペクトル

参考文献

- [1] Moore, F. G.; Richmond, G. L. *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 739
- [2] Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 738
- [3] Morita, A. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 3158
- [4] Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 721