

和周波振動分光と分子動力学計算を用いたアルコール/イオン液体界面構造の研究

(名大院・理¹, 名大・VBL², Sogang大・物理³, 東北大院・理⁴)○岩橋崇^{1,2}, 酒井康成¹, Kim Doseok³, 石山達也⁴, 森田明弘⁴, 大内幸雄¹

【序論】

液/液界面は化学合成の際に反応・分離・抽出の過程で一度は目にする界面であり、化学反応や物質選択・分離の場として機能する重要な界面である。また、混和・相分離の物理化学的観点からしても、液/液界面では両相からの競合吸着や吸着分子集合反応など微視的にも特徴的かつ興味深い挙動を示す。一方、新奇液体として近年注目を集めているイオン液体はカチオン・アニオンの組み合わせでその物性を大きく変化させ、極性・非極性溶媒双方、さらには自らと同程度の極性とされるアルコールとも界面を形成するなど従来の界面科学の常識に抵触しかねない興味深い性質を示す。このような特徴はイオン液体を形作る静電的相互作用、分子間の引力相互作用、エントロピー的な剛体斥力相互作用などの特異な構造的要因に起因するものと予想されるが、実験の困難さなどからイオン液体のみならず一般的な分子性液体の液/液界面構造でさえ不明な点が多い。

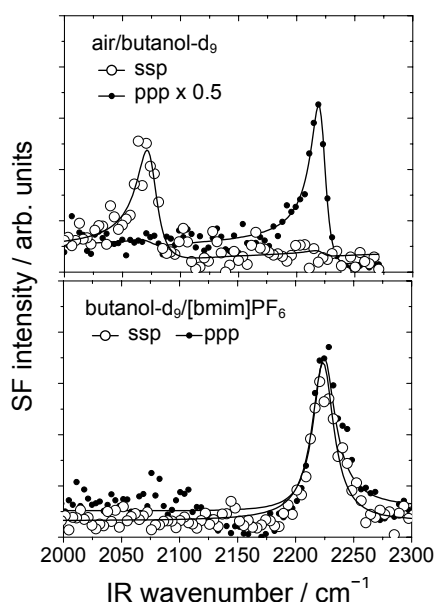


Fig.1: butanol-d₉ と (a) 空気および (b) [bmim]PF₆ との界面における SFG スペクトル。

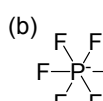
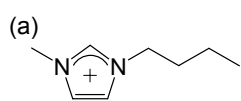


Fig.2: (a) [bmim]⁺カチオンと(b)PF₆⁻アニオン。

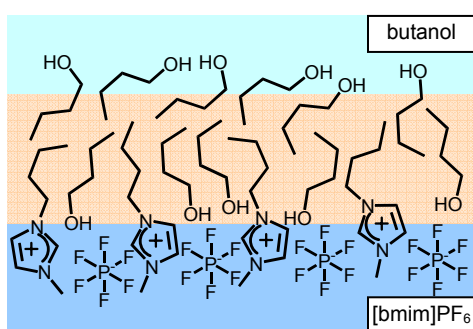


Fig.3: SFG の結果から予見された butanol/[bmim]PF₆ 界面のモデル構造。

【和周波振動分光で見る液/液界面構造】

近年、我々は界面敏感な振動分光である和周波振動分光 (SFG) のイオン液体の液/液界面構造解析への適用を試みてきた。SFG は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であり、可視光 (ω_{vis}) と波長可変の赤外光 (ω_{ir}) を入射したときに発生する和周波光 ($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$) を観測する。対称性の議論から和周波光は反転対称性を持たない系からのみ発生するが、液体のような等方性媒質では表面・界面のみ反転対称中心を欠くため、和周波光は表面・界面でのみ発生し、従って表面・界面選択性の高い測定手法とされている。

Fig. 1 に butanol-d₉ と空気との界面、およびアルコールと界面を形成することのできる代表的なイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim]PF₆; Fig.2) との界面における butanol-d₉ の CD 伸縮振動モード領域を観測した SFG スペクトルを示す。Fig.1 に示されるとおり、空気界面では CD₃ 対称伸縮振動モード ($\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$; r⁺) および CD₃ 反対称伸縮振動モード ($\sim 2220 \text{ cm}^{-1}$; r⁻) の双方が観測されるが、[bmim]PF₆ 界面では r⁻モードのみが観測されており、このようなスペクトルの特徴は界面においてメチル基が互いに向き合って極性配向する系にて観測されることが報告されている⁽¹⁾。カチオンの配向状態も合わせて検討した結果、butanol-d₉/[bmim]PF₆ 界面には Fig. 3 に示されるように非極性なアルキル鎖層が形成される可能性が見出された^{(2),(3)}。しかしながら、SFG のみから得られる界面構造に関する情報は限られており、またスペクトルの解釈によっては異なる界面構造の可能性も完全には除外しきれなかった。そこで、更に分子動力学 (MD) 計算を用いて SFG より予見された [bmim]PF₆/butanol 界面におけるモデル構造の検証を行った。

【MD 計算で見る液/液界面構造】

MD 計算には Amber 10 を使い、分子力場はそれぞれ butanol には OPLS 全原子力場⁽⁴⁾、[bmim]⁺カチオンには Andradeらが開発したモデル力場⁽⁵⁾、PF₆⁻アニオンには Canongia Lopesらが開発したモデル力場⁽⁶⁾を用いた。シミュレーション領域は $L_x = L_y = 34.5 \text{ \AA}$ 、 $L_z = 172.5 \text{ \AA}$ で 3D 周期境界条件を用い、butanol 分子を 660 個、[bmim]⁺カチオンと PF₆⁻アニオンを各 300 個ずつ配置して液/液界面が xy 面に平行となるように設定し、300 K・1 気圧の定温・定圧シミュレーションを行った。100 ps の平衡化後、並列計算により 30 ns の統計サンプリングを行った。

Fig.4 に MD 計算より得られた butanol/[bmim]PF₆ 界面における構造情報を示す。Fig.4b は各分子種および PF₆⁻アニオンと水素結合した butanol の密度を z 軸に対してプロットした図である。なお、ギブス分割表面を $\hat{z} = 0$ とし、水素結合は butanol の O 原子と PF₆⁻アニオンの F 原子との原子間距離が動径分布関数の第一最小距離 3.75 \AA より小さいことを条件として定義した。Fig.4b に示される通り、界面において butanol は PF₆⁻アニオンと水素結合を形成する傾向にあることが分かる。一方、Fig.4c は [bmim]⁺カチオンと butanol の配向分布関数 $\langle \cos\theta \rangle$ にそれぞれの密度 ρ をかけ合わせた値をプロットした図である。ここでは各分子種における θ の定義の詳細は省略するが、 $\rho \langle \cos\theta \rangle$ が 0 の場合は均一（ランダム）配向、正の値をとる場合には [bmim]⁺カチオン及び butanol はブチル鎖を butanol 相へ向けて極性配向する傾向にあることに対応する。Fig.4c から界面において $\rho \langle \cos\theta \rangle$ は [bmim]⁺カチオン・butanol 双方とも大きく正の値をとることが分かる。これは [bmim]⁺カチオン・butanol 双方ともブチル鎖を butanol 相へむけて極性配向することを示唆し、カチオンの配向については SFG の結果と矛盾しない。一方、界面における butanol 分子の配向を水素結合の有無にて別々に統計をとると、水素結合を有する butanol 分子はブチル鎖を butanol 相へ向けて配向するものの、水素結合を有さない butanol 分子はブチル鎖を [bmim]PF₆ 相へ向けて配向する傾向にあることを見出した。

【まとめ】

MD 計算の結果は SFG より得られたモデル構造を支持しており、水素結合を介した butanol の配向構造が局所的なアルキル鎖層形成において重要な役割を担うことが分かった。

【参考文献】

- (1) W. Liu et al. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 206.
- (2) T. Iwahashi et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Submitted.
- (3) 第2回分子科学討論会：口頭発表 2C02.
- (4) W. L. Jorgensen et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11225.
- (5) J. Andrade et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 13344.
- (6) J. N. Canongia Lopes et al., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 2038.

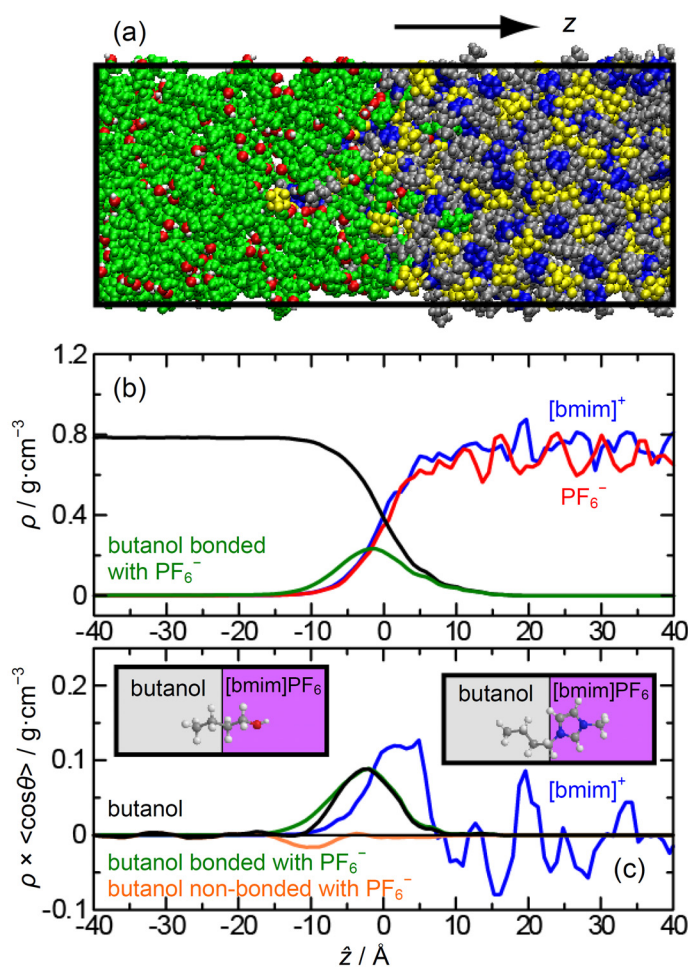


Fig.4: butanol/[bmim]PF₆ 界面における MD 計算の結果:(a) スナップショット。(b)各分子種の z 軸方向に対する密度プロット。(c) 各分子種の z 軸方向に対する配向分布プロット。