

電極近傍における疎水性カチオン周りの水和構造解析

(東北大院・理) ○添田英司,石山達也,森田明弘

【目的】 疎水性物質周りの水和構造や形成される水素結合は、蛋白質の水和やミセルの形成などと密接に関連しており、本研究はこれらの理解の一助となることが期待される。一般に、水溶液中において疎水性物質は水分子と相互作用しにくいために、その周りの水分子は双極子を他の水分子に向けるような配向が有利となる。この時に形成される水素結合は通常の水分子が形成するものと比べて安定であることが知られており⁽¹⁾、他にも種々の実験によって疎水性物質周りの静的性質が解析されている⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。一方、疎水性物質周りの水和の動的性質に関しては、山方らにより電極界面における分光学的実験が報告されている⁽⁶⁾。本研究ではこの実験を想定した分子動力学シミュレーションを行い、疎水性物質周りの静的及び動的性質を分子レベルで解析する。

【方法】 本研究で想定する実験では、疎水基 CO の吸着した Pt 電極を持つ電解セルに疎水性物質テトラアルキルアンモニウムイオン(TAA⁺)の水溶液を入れ、これに電圧をかけ電極に TAA⁺を引きつけ、電極近傍の赤外吸収スペクトル(表面増強赤外吸収スペクトル⁽⁷⁾)を測定している。そこで、シミュレーションでは疎水性物質としてテトラプロピルアンモニウムイオン(TPA⁺)を用い、この水溶液に電場をかけることでスペクトルが測定された電極近傍の環境を再現した。

本研究では、水和構造の静的および動的性質を三段階に分けて調べた。第一段階では計算して得られる静的性質が実験と対応するかを確認するために、TPA⁺を粗視化したモデル(水:SPC/Eモデル,TPA⁺:球体モデル)を用いて TPA⁺周りの水分子の動径分布、配向および拡散の様子を調べた。また電場による影響を見るために電場依存性も考慮した。第二段階では水和構造の動的性質を見るために、TPA⁺のモデルを改良し TPA⁺-CO 吸着面間距離について自由エネルギー曲線を求めた。更に第三段階では水分子のモデルを改良し、赤外スペクトルの計算から TPA⁺周りの水素結合の評価を行った。

【結果と考察】 TPA⁺周りの水分子の動径分布の電場依存性を図 1 に示した。これに配向分布を考慮すると、TPA⁺の周りには明瞭な第一溶媒和圏が存在し、水分子はその双極子を他の水分子に向ける配向構造をとっており、水和殻形成が示唆される。また第一溶媒和圏において電場によるピークの減衰が著しく、水和殻の構造性が低下している。これは水和殻の安定な水素結合ネットワークが電場により乱されることで生じていると考えられる。図 2 には、ある時刻

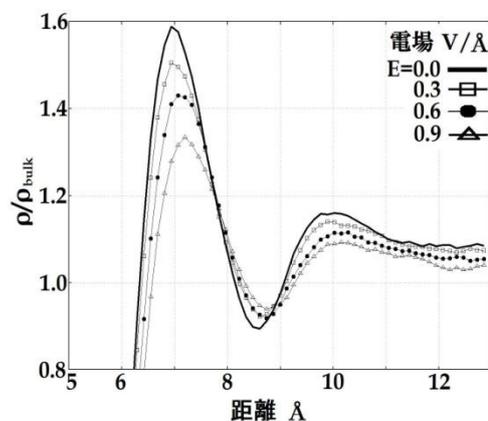


図 1 TPA⁺周りの動径分布の電場依存性

の TPA⁺の第一溶媒和圏水分子の中で各時間経過後も第一溶媒和圏に残っている分子数 N を示してある。電場の増加に伴い、TPA⁺からの拡散が容易になっていることが分かる。この結果も動径分布と同様、水素結合ネットワークの電場による攪乱によるものと説明できる。

図 3 には、Pt 電極に吸着した CO の酸素原子と TPA⁺の重心との距離を固定して計算した自由エネルギーを、様々な距離について示した。TPA⁺よりも親水性の強い Na⁺とテトラエチルアンモニウムイオン(TEA⁺)の結果も併せて載せてある。この結果より、疎水性物質同士(TPA⁺, CO)の会合には幾らかの自由エネルギー障壁が存在しており、水和殻の固さを反映していると考えられる。吸着に伴う自由エネルギー障壁と水和構造の変化を実験結果と比較することを検討している。

第三段階では水のモデルを振動および分極を表現できる CRK モデルへと変更した。これにより赤外スペクトルの計算が可能となる。この第三段階は現在計算中であり、詳細は当日発表する。赤外スペクトルを用いた水和殻の水素結合の評価や実験データの解釈を行う予定である。

【謝辞】

本研究では北海道大学触媒化学研究センター山方博士、大澤教授に資料を提供して戴くとともに有益なご討論ご助言を戴いた。ここに感謝の意を表する。

【参考文献】

- (1) J.Turner, A.K.Soper, *J.Chem.Phys.* **101**, 6116 (1994)
- (2) A.H.Narten, S.Lindenbaum, *J.Chem.Phys.* **51**, 1108 (1969)
- (3) J.L.Green, M.G.Sceats, A.R.Lacey, *J.Chem.Phys.* **87**, 3603 (1987)
- (4) J.Stangret, T.Gampe, *J.Phys.Chem.B* **103**, 3778 (1999)
- (5) P.A.Pieniazek, J.Stangret, *Vib.Spectrosc.* **39**, 81 (2005)
- (6) A.Yamakata, M.Osawa, *J.Am.Chem.Soc.* **131**, 6892 (2009)
- (7) M.Osawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **70**, 2861 (1997)

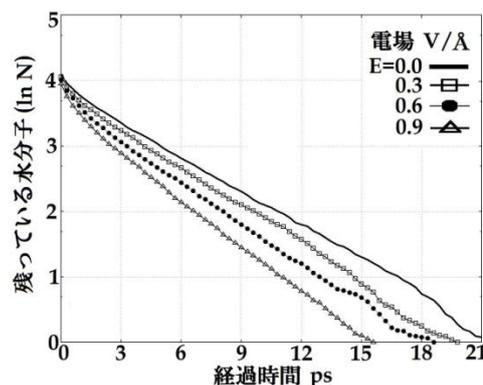


図 2 TPA⁺周りの水分子拡散の電場依存性

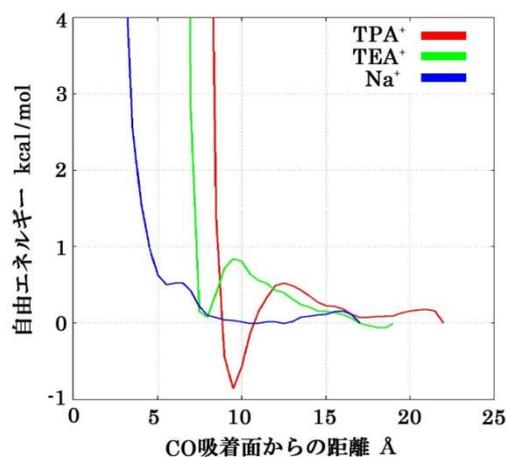


図 3 イオン-CO 吸着面間距離についての自由エネルギー曲線