

和周波発生スペクトルの解析を通じた 水/四塩化炭素及び水/1,2-ジクロロエタン界面構造の理解

(東北大院・理) ○佐藤 祐史, 石山 達也, 森田 明弘

【序】 水-有機溶媒界面は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が期待されている。水-有機溶媒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、SFGスペクトルから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スペクトルの界面構造への帰属をより正確に判断できる。

水-有機溶媒界面について Richmond らによる SFG スペクトル測定に興味深い結果がある^[1]。図1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。3つの界面に見られる顕著な変化として、**1)**CCl₄/Water 界面の Free OH ピークのレッドシフト、**2)**DCE/Water 界面の Free OH ピークの消失、の2点をあげることができる。これら界面構造の変化によるものと考えられるがその詳細は明らかではない。

本研究では CCl₄/Water 界面と DCE/Water 界面を対象として MD シミュレーションと SFG スペクトルの計算を行い、上記であげた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]。

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

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、 $\langle \rangle_{cl}$ は古典力学においてア

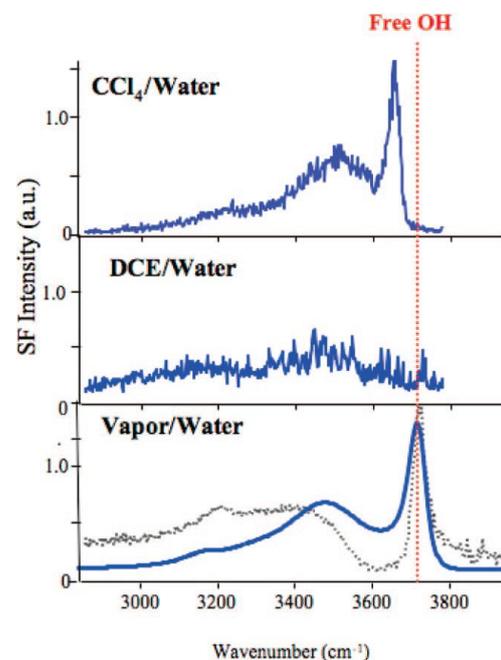


図 1 OH 振動領域の実験値スペクトル^[1]

ンサンプ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た。

分子モデルは量子化学計算から求めた分極パラメータである Charge Response Kernel によって、外場に対する点電荷の変化による分極を考慮にいたした 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、動径分布関数等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。

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、ミクロカノニカルアンサンブルにおいて時間ステップを約 0.6 fs とした。

【結果・考察】 CCl₄/Water 界面では、Vapor/Water 界面からのスペクトル変化は実験と近い形で得られ、現在のモデルにおける Free OH ピークのレッドシフトは 14cm⁻¹ である。これは実験値 36cm⁻¹ に比べ小さいが、少なからず $\chi^{(2),\text{nonres}}$ の値による影響であることが分かった。

DCE/Water 界面では図 2,3 に示すような構造的特徴が得られた。図 2 は界面垂直方向に対する密度及び構造異性体の割合を表し、界面では極性を持つ gauche 配座の DCE がバルクに比べ支配的であることがわかった。また、図 3 は界面近くの水の配向分布を表し、DCE/Water 界面では他の 2 つの界面で見られる特徴的な配向構造がランダム化してバルクに見られる均一な配向分布に近づいていることが分かる。DCE-Water 界面の SFG スペクトルは現在計算中であり、当日は上記の構造的変化が SFG スペクトルに与える影響を議論する。

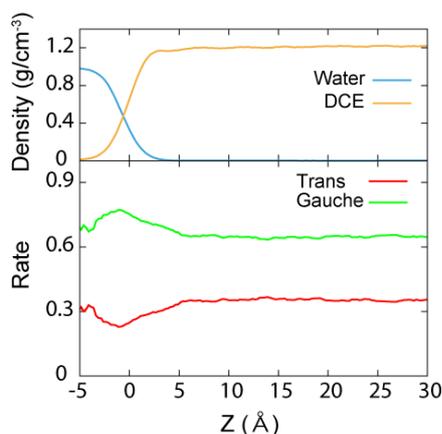


図 2

(上)DCE/Water 界面の密度分布
(下)DCE の trans-gauche の割合

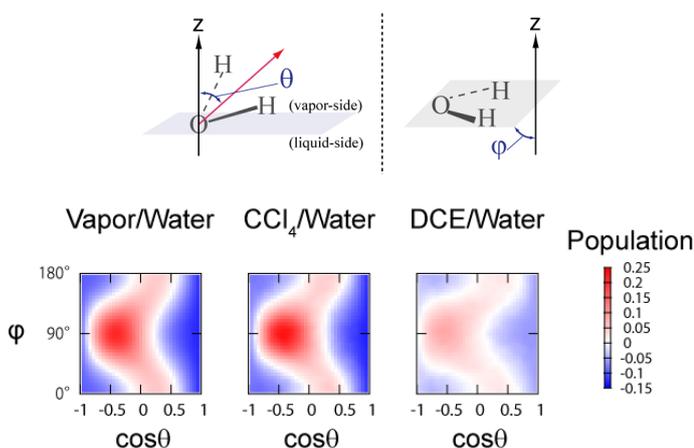


図 3 (上)θ及びφの定義
(下)付近の水の配向分布

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