

1D04 ヘテロダイン検出電子和周波発生による液体界面の溶質分子の絶対配向の決定

(理研・田原分子分光) ○山口祥一, 渡邊秀和, 田原太平

液体界面は、バルク液体中では不可能な化学反応や化学過程を可能にする特異な分子的環境である。この液体界面の特異性の主な要因として、界面分子の配向を挙げることができる。バルク液体中の分子の配向はランダムであるが、界面ではその法線方向の異方性のために、分子はある一定の配向を有する。例えば空気/水界面では、分子はその疎水基を空気側に、親水基を水側に向けて配向する。このように界面分子が一定の配向を有することは、エントロピー的には不利であるが、エンタルピー的な有利がそれを補っている。これはタンパクや脂質などの生体分子の膜内配向の基本原則ともなっている。このような重要性にもかかわらず、空気/水界面の溶質分子の“上下”の配向（絶対配向）を実験的に決定したとされる研究はほんのわずかである [1-6]。それらの研究は全て位相敏感第二高調波発生 (SHG) という方法を用いている。残念ながら、位相敏感 SHG では十分に信頼のおけるデータを得ることが困難である。例えば、いくつかの論文の示すデータは、空気/水界面の溶質分子の上下の配向を決めるには明らかに不十分である [2, 3]。また、Wang らの報告したデータのいくつかは、彼ら自身もそう書いたように、合理的解釈が不可能である [4]。空気/水界面のフェノールの絶対配向を報告した Eisenthal らの論文は、当該分野の最初の論文と広く認識されているが [1]、ごく最近の我々の研究から、彼らの観測した SHG 信号は溶質分子の上下の配向とは無関係な電気四極子由来の信号である可能性が高いと考えられる [7]。我々の知る範囲では、極めて注意深く行なわれた Mitchell の位相敏感 SHG 測定のみ、空気/水界面の溶質分子の上下の配向を決めたと認められる [5, 6]。

最近我々はヘテロダイン検出電子和周波発生 (HD-ESFG) 分光法を開発した [7-11]。この方法では、位相敏感 SHG では不可能な複素 $\chi^{(2)}$ (二次非線形感受率) スペクトル測定が可能である。今回我々は、HD-ESFG を空気/水界面のパラニトロアニリン (PNA) とその誘導体ジエチルパラニトロアニリン (DEPNA) に適用し、上下の配向を明快に決定した。さらに、その結果を MD シミュレーションによって再現し、界面での水和構造と配向の関係について新しい知見を得た。

図 1 は、HD-ESFG によって得られた空気/水界面の (a) DEPNA と (b) PNA の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 ($\text{Im} \chi^{(2)}$) である。横軸は和周波の波長であり、偏光配置は SPS (和周波光: s 偏光, ω_1 光 (795 nm): p 偏光, ω_2 光 (625 - 1277 nm): s 偏光) である。 $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルの (a) 正と (b) 負のピークは溶質分子の最低励起一重項状態の電子共鳴によるものである。この実験条件下では、 $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルのピークの符号は溶質分子の上下の配向によって決まる。すなわち、分子座標 z 軸 (図 1 の挿入図にて定義) と実験室座標 Z 軸 (界面法線方向で水から空気への向きを正と定義) のなす角を θ とするとき、 $\text{Im} \chi^{(2)}$ の符号は $\langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle$ のそれに一致する。ブラケットは配向分布についての平均を表す。一般的な配向分布関数の場合、 $\langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle$ の符号は $\langle \cos \theta \rangle$ のそれと同じであり、 $\langle \cos \theta \rangle$ が正であれば $\langle \theta \rangle$ は 90° より小さく分子は上向き、 $\langle \cos \theta \rangle$ が負であれば $\langle \theta \rangle$ は 90°

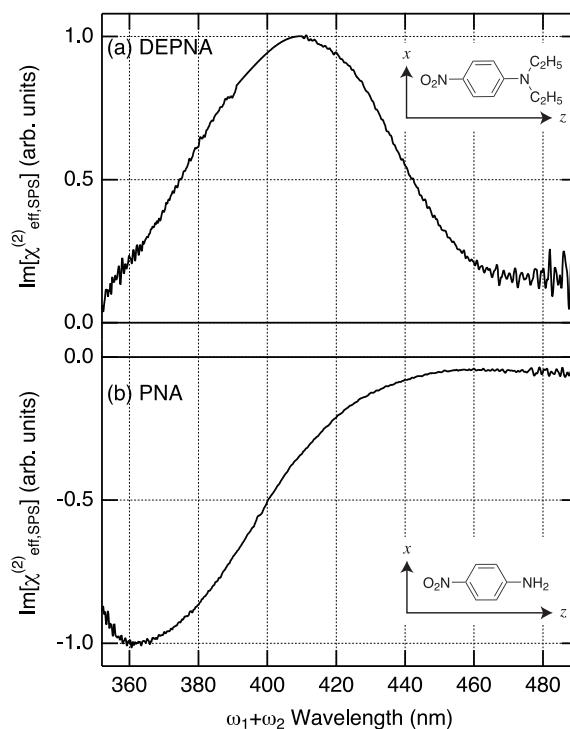


図 1. 空気/水界面の (a) DEPNA と (b) PNA の $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトル. 挿入図は構造式と分子座標軸の定義。

より大きく分子は下向きとなる。従って、図1は空気/水界面のDEPNAは上向き、PNAは下向きであることを直接意味している。この実験結果は、溶質分子の構造に基づく直感と整合する。つまり、ジエチルアミノ基は疎水的、ニトロ基は親水的なので、DEPNAではニトロ基がバルク水側を向いて上向きとなる。アミノ基はニトロ基よりも親水的と考えられるので、PNAではアミノ基がバルク水側を向いて下向きとなる。

MDシミュレーションでは、 $\langle\theta\rangle$ はDEPNAで 73° 、PNAで 93° となり、図1の実験結果と整合する。しかし、PNAの $\langle\theta\rangle = 93^\circ$ という値は、 90° よりもわずかに 3° 大きいだけであり、直感と実験結果はかろうじて整合していたにすぎないとも言える。これは、アミノ基はニトロ基よりも確かに親水的であるものの、その差はそれほど大きくないことを意味している。一方でDEPNAの $\langle\theta\rangle$ は 90° よりも 17° 小さく、ニトロ基とジエチルアミノ基の親水性にはっきりとした差があると言える。これらの官能基の親水・疎水性は、界面での水和構造に決定的な影響を与えている。図2はMDシミュレーションによって得られた空気/水界面の(a)DEPNAと(b)PNAを取り囲む水分子の密度の二次元分布である。DEPNAではニトロ基はよく水和されているが、ジエチルアミノ基はほとんど水和されていない。ジエチルアミノ基が空気側に“突き出す”配向になっていて、バルク水中での(全方位水に囲まれた)密度分布からジエチルアミノ基側の水分子を取り除いた

ような分布が界面のDEPNAの水和構造の特徴となっている。一方、PNAではアミノ基もニトロ基もよく水和されている。特に第一水和圏の密度分布は、バルクでのそれとほぼ同じであり、第二水和圏以降の密度がバルクよりも一様に低いことが界面のPNAの水和構造の特徴になっている。このように配向によって界面の水和構造が決まることは、界面特異的な化学反応の重要な支配要因であろう。

参考文献

- [1] K. Kemnitz *et al.*, Chem. Phys. Lett. **131**, 285 (1986). [2] B. L. Smiley and V. Vogel, J. Chem. Phys. **103**, 3140 (1995). [3] S. Yamada and T. Nakano, Anal. Sci. **16**, 1233 (2000). [4] R. Lü *et al.*, in SPIE Conference on Nonlinear Spectroscopy, edited by D. L. Andrews, Seattle, 2002), pp. 115. [5] S. A. Mitchell, J. Phys. Chem. B **110**, 883 (2006). [6] S. A. Mitchell, J. Phys. Chem. B **113**, 10693 (2009). [7] S. Yamaguchi *et al.*, J. Chem. Phys. **134**, 184705 (2011). [8] S. Yamaguchi and T. Tahara, J. Chem. Phys. **129**, 101102 (2008). [9] H. Watanabe *et al.*, J. Chem. Phys. **132**, 144701 (2010). [10] S. K. Mondal, S. Yamaguchi, and T. Tahara, J. Phys. Chem. C **115**, 3083 (2011). [11] S. Yamaguchi, K. Bhattacharyya, and T. Tahara, J. Phys. Chem. C **115**, 4168 (2011).

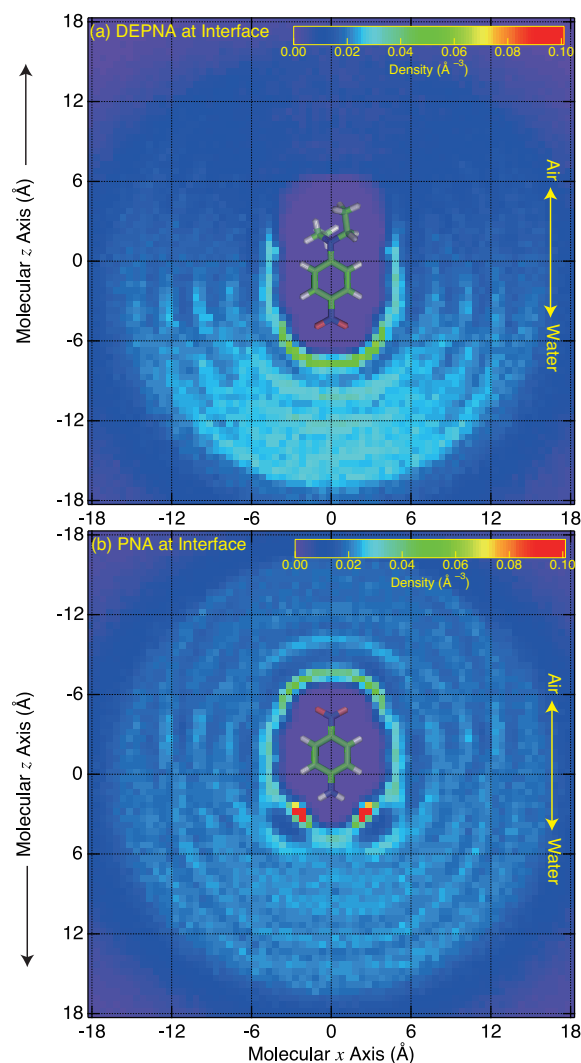


図2. MDシミュレーションによる空気/水界面の(a)DEPNAと(b)PNAを水和する水分子の密度。溶質分子の xz 平面上 ($|y| < 4 \text{ \AA}$)の水の酸素原子の密度の時間平均をプロットした。溶質分子のスティックモデルの緑、白、青、赤はそれぞれ炭素、水素、窒素、酸素を表す。