

### 3P054

分子動力学シミュレーションによる液体界面での振動冷却過程についての研究  
(理研・田原分子分光) 服部達哉, 田原太平

Molecular Dynamics Simulation on Vibrational Cooling at Air/Water Interface  
(Molecular Spectroscopy Lab., RIKEN) Tatsuya Hattori, Tahei Tahara

**【序】** 界面は分子認識や触媒反応、エネルギー移動等の起こる反応場であり、界面での分子の配向とそのダイナミクスに関する知見は本質的に重要である。最近、当グループで空気/水界面でのパラニトロアニリン(PNA 図 1)の振動冷却過程が溶液中に比べて有意に遅いことが観測された<sup>1</sup>。溶液中では PNA の振動冷却は水素結合を介した超高速過程であることが指摘されている<sup>2</sup>。分子レベルでの界面と溶液中での振動冷却機構の違いについて考察し、知見を得るため、空気/水界面の PNA と、その水素結合サイト数の異なる誘導体である *N,N*-ジエチルパラニトロアニリン(DEPNA 図 1)の振動冷却過程を分子動力学法によって計算し、溶液中と空気/水界面で水素結合が振動冷却過程に及ぼす影響を考察した。

**【計算手法】** 分子動力学(MD)計算には GROMACS4.5.5<sup>3</sup> を用いた。水分子の力場は SPC/E、溶質分子の力場には GROMOS<sup>4</sup>を用いた。立方体セル(1 辺 4.5 nm)に約 3000 個の水分子と溶質分子 1 個を含んだセルを溶液系とし、同数の分子を z 方向のみ 44 nm にしたセルに入れ、空気/水界面系とした。それぞれ定積・定温( $T = 300$  K)アンサンブルで 1 ns 平衡状態計算を行い、続く 10 ns の計算から独立した 200 個の初期状態を作成した。続いて、200 個の初期状態に対して溶質分子の温度のみ上昇させ、実験に対応する初期条件を作成し、溶質分子の温度減衰を追跡することで振動冷却過程を評価した。

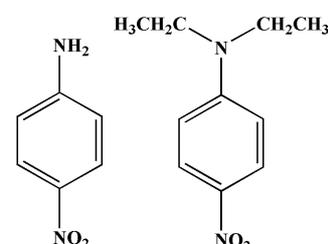


図 1 PNA (左)、  
DEPNA (右) の構造。

**【結果と考察】** PNA の溶液中での振動冷却は $\sim 1$  ps 程度と高速で起こることが実験で観測されており、水素結合を介した高速振動冷却が支配的であると示唆されている<sup>2</sup>。一方、界面では $\sim 9$  ps と溶液中と比べ、顕著に振動冷却が遅くなることが分かっている<sup>1</sup>。図 2 に MD 計算によって再現した振動冷却ダイナミクスと実験結果、単一指数関数によるフィッティング結果を示した。まず、溶液中での PNA と DEPNA の MD 計算による振動冷却の時定数を比較すると約 2 倍の違いがあった。水素結合に関与する官能基数の違いを定性的に反映した結果といえる。これは水素結合を介したエネルギー移動が振動冷却の支配的な要因の一つであるとの議論と整合する。一方、界面での MD 計算によると、いずれの分子でも振動冷却時定数が遅くなった。この結果は、界面では溶質分子周りの水分子が減少するため、水素結合を介したエネルギー緩和が溶液中に比べて遅くなることを定性的に再現している。そこで、MD 計算によって、特に水素結合に関与する各官能基周りの平均水素結合数を溶液中、界面のそれぞれで計算した。PNA のアミノ基周りの平均水素結合数は溶液中、界面ではほぼ変化がなく(溶液中：1.7 個、界面：1.6 個)、ニトロ基周りでは界面での水素結合数の減少が見られた(溶液中：2.3 個、界面：1.9 個)。同様に、DEPNA のニトロ基周りの平均水素結合数は界面で減少した(溶液中：2.4 個、界面：2.0 個)。このことから、特にニトロ基周りの水素結合

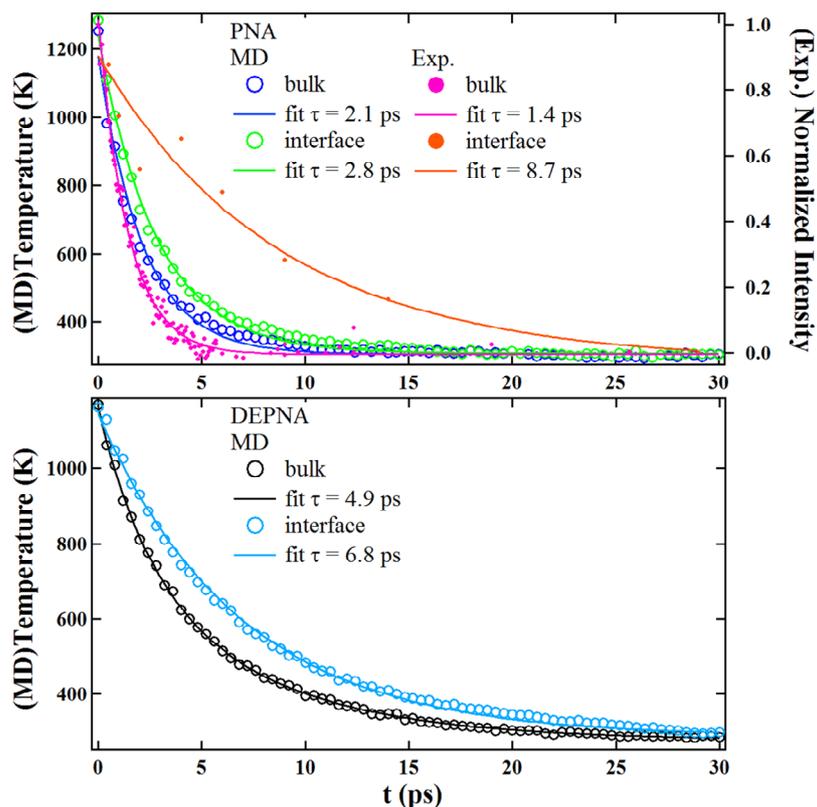


図2 MD計算と実験による振動冷却ダイナミクス結果とフィッティング結果。

数の減少が振動冷却過程に与える影響が大きいと考えられる。

界面での分子の絶対配向は、PNAはアミノ基を、DEPNAはニトロ基を水側に向けた配向であることが当グループの実験で分かっている(図3)<sup>5</sup>。今回のMD計算でも同様の傾向が再現されている。水素結合サイト数の違いと水素結合サイト周りの平均水素結合数の評価から、水素結合を介したエネルギー緩和が振動冷却過程に重要であることがMD計算によって定性的に再現できた。界面での絶対配向の違いが振動冷却に与える影響は現在解析・検討中である。

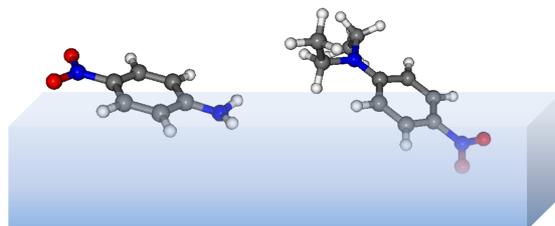


図3 実験で得られた界面でのPNA(左)とDEPNA(右)の絶対配向<sup>5</sup>。

- 【文献】(1) A. Kundu; 山口祥一; 田原太平「フェムト秒時間分解ヘテロダイン検出電子和周波発生分光の開発と空気/水界面での溶質振動冷却過程の観測」日本化学会第92春季年会(2012), 3月。  
 (2) S. A. Kovalenko; *et al. J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3256.  
 (3) D. van der Spoel; *et al. J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1701.  
 (4) A. K. Malde; *J. Chem. Theor. & Comput.* **2011**, *7*, 4026.  
 (5) S. Yamaguchi; H. Watanabe; S. K. Mondal; A. Kundu; T. Tahara *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 194705.