

## 水/疎水性液体界面の構造と振動スペクトルの多様性: 分子動力学計算から得られる知見

(東北大院・理) ○石山達也, 佐藤 祐史, 森田明弘

**【序】** 水/有機液体界面のような液/液界面は, ミセル, 生体膜構造, タンパク質折り畳み, 分離, 抽出, 相間移動触媒など多くの物理化学過程において重要である. Richmond らは, 界面選択的な和周波発生(SFG)分光法を用いて水/空気, 水/四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ ), 水/1,2 ジクロロエタン(DCE)界面の OH 伸縮振動スペクトルを測定したところ, 図 1 のような結果を得た[1]. 図 1 の結果をみると, それぞれの界面における水の構造は全く違ったもののように見える. 特に, 水/DCE のスペクトルはほぼ消失しているように見えるが, これは水分子の配向構造が消失したことを意味するのだろうか? 本研究は, 分子動力学(MD)シミュレーションによって, 水/空気, 水/ $\text{CCl}_4$ , 水/DCE 界面の構造と SFG スペクトルを直接計算することによって, 図 1 のスペクトルがどのような界面構造を意味しているのかを明らかにした.

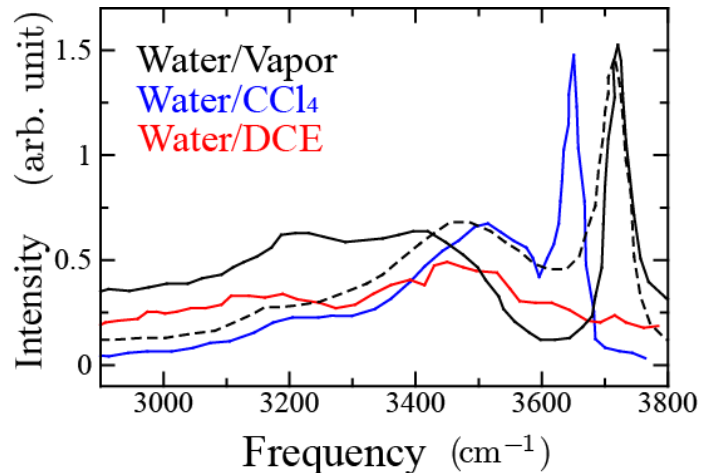


図 1: 実験で報告された液液界面での和周波スペクトル[1].

### 【計算方法】

振動かつ分極(point dipole)モデルを用いた分子動力学シミュレーションを行った. 水モデルとして我々が以前 SFG スペクトルを計算するために開発したもの[2]を用いた. 一方,  $\text{CCl}_4$  と DCE のモデルは Dang らにより開発されたモデルを用いた[3]. 和周波スペクトルの計算には, 時間相関関数の方法を用いた[4]. シミュレーションの詳細については, 文献[5]を参照されたい.

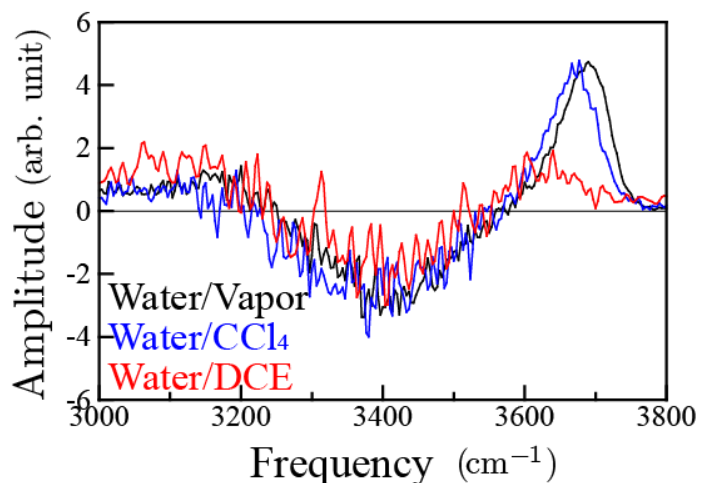


図 2: MD シミュレーションによって計算された  $\text{Im}[\chi]$ .

### 【結果】

SFG スペクトルは, 界面の二次感

受率  $\chi$  の絶対値の二乗に比例する ( $|\chi|^2$ ). MD シミュレーションにより計算された SFG スペクトル  $|\chi|^2$  は、図 1 に示した実験のスペクトルをよく再現することがわかった[5].

二次感受率  $\chi$  の虚部の符号は分子の配向構造を直接反映するため、ここでは、計算された  $\text{Im}[\chi]$  について議論する. 図 2 に結果を示す. 水/空気界面の結果 (黒線) をみると、(1)  $3700\text{cm}^{-1}$  あたりで正、(2)  $3400\text{cm}^{-1}$  あたりで負、(3)  $3100\text{cm}^{-1}$  あたりで正の符号を示している. (1) のピークは界面において水素結合していない dangling OH、(2) のピークは水素結合している H-bonded OH、(3) は界面平行方向に強く水素結合している strongly H-bonded OH の伸縮振動にそれぞれ帰属される[6].

水/  $\text{CCl}_4$  の結果(青線)をみると、水/空気の結果(黒線)とほぼ類似していることがわかり、水の配向構造は両者でほとんど変わらないことを示している. 従って、図 1 に示した  $|\chi|^2$  の黒線と青線のスペクトルの違いは、構造由来ではなく  $\chi$  の非共鳴項の違いに由来していることが示される[5](ただし、水/  $\text{CCl}_4$  界面における Dangling ピークのレッドシフトは、水/  $\text{CCl}_4$  の相互作用に由来する).

次に、水/DCE 界面の結果(赤線)をみると、他の 2 つと比べて、特に上記(1)の  $3700\text{cm}^{-1}$  あたりの dangling OH のピークがかなり弱くなっていることがわかる. この原因は、DCE 相側を向いた OH が DCE 分子の Cl サイトと強く相互作用し、OH 振動が大きくレッドシフトしたためであることが本研究から明らかとなった. 実際、図 3 に示すように、界面において DCE 分子の Cl サイトと強く相互作用している水分子が多く見られた.  $\text{CCl}_4$  と比較して DCE の Cl サイトの方が陰性を帯びており、プロトンを強く引き付けることになる. これが原因で、図 2 の  $3700\text{cm}^{-1}$  あたりのピークが強くレッドシフトし、上記(2)の負のピークと打ち消し合うことにより、結果的に図 1 の赤線のスペクトルが消失しているようにみえることがわかった.

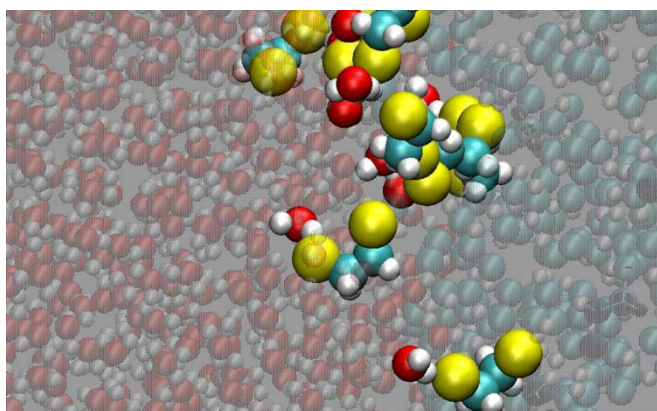


図 3: MD シミュレーションによる水/DCE 界面のスナップショット. 左側が水相, 右側が DCE 相である. 水の H と DCE の Cl の距離が動径分布の first minimum 値よりも小さいペアを濃く描いている.

#### 【参考文献】

- [1] Moore, F. G.; Richmond, G. L. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 41, 739.
- [2] Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 721.
- [3] Chang, T.; Dang, L. X. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 6772., Wick, C. D.; Dang, L. X. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 112, 647.
- [4] Morita, A.; Ishiyama, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 5801.
- [5] Ishiyama, T.; Sato, Y.; Morita, A. *submitted for publication*.
- [6] Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 16299., *ibid J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 244714., Ishiyama, T.; Takahashi H.; Morita, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, 24, 124107., *ibid Phys. Rev. B* **2012**, 86, 035408.