

## 3D10

二次元自由エネルギー曲面を用いた液体界面におけるイオン輸送の解析

(東北大院・理<sup>1</sup>、京大 ESICB<sup>2</sup>) ○吉川 信明<sup>1</sup>、王 聆鑑<sup>1</sup>、森田 明弘<sup>1,2</sup>

### Analysis of Ion Transports through Liquid Interfaces by using 2D Free Energy Profiles

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>)

○ Nobuaki Kikkawa, Lingjian Wang, Akihiro Morita

【序】 イオンが液体界面を通過する際、water finger と呼ばれる水の柱が形成する。water finger は物質の界面通過速度の決定因子であることが疑われ、分子動力学シミュレーション (MD) による water finger の発見以来<sup>[1]</sup>、理論的<sup>[5,6]</sup>、計算科学的<sup>[1-4]</sup> 解析が試みられてきた。

我々は近年、MD シミュレーションを用いた研究により、イオン輸送を促進する触媒である相間移動触媒が water finger の切断を促進することを明らかにした<sup>[3]</sup>。また、water finger の切断が輸送自由エネルギー曲線の形状とよく対応していることも見出している。これらの結果はイオン輸送の理解に water finger の理解が不可欠であることを示唆する。

water finger が輸送に与える影響を理論的に解析する場合、water finger の構造変化を座標とした自由エネルギー曲面が仮定される<sup>[5,6]</sup>。しかしながら、この自由エネルギー曲面の実際の形状については、研究例<sup>[2]</sup>が少なく全貌は明らかになっていない。そこで我々は自由エネルギー面の形状を MD 計算から明らかにすることを目的とし研究を行った。

【方法】 本解析を行う上で鍵を握るのは water finger の形成切断をどのように射影するかである。特に MD 計算を行う場合、(a) 瞬間の値をトラジェクトリーから厳密に定義できること、(b) 微分 (ヤコビアン) の計算ができること、が必要となる。また、(c) 水和核との区別ができることも重要となる。

我々は上記の条件を満たす座標として、water finger を作る水分子間 (または水分子-輸送分子間) の界面垂直方向の間隔の最大値  $z_{wf}$  を使用した (図 1)。 $z_{wf}$  は小さいときは water finger が形成している状態、大きいときは切断された状態を射影する。

自由エネルギーの計算法としては、ハミルトニアンレプリカ交換 MD 法を用いた。バイアスポテンシャルは

$$U_i^{\text{bias}}(z, z_{wf}) = \frac{k_B T}{2} \left[ \frac{(z - z_i^0)^2}{\sigma_{z,i}^2} + \frac{(z_{wf} - z_{wf,i}^0)^2}{\sigma_{z_{wf},i}^2} \right]$$

を用い、界面垂直方向のイオンの位置  $z$  と water finger

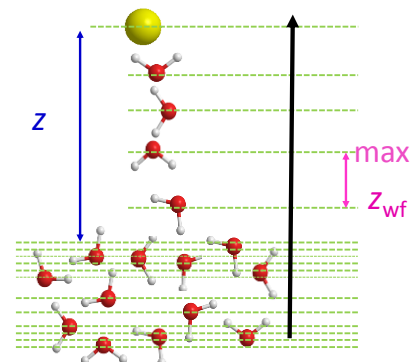


図 1 water finger を射影した座標. 赤の分子は水分子, 黄色の分子は輸送されるイオン.

の座標  $z_{wf}$  を用いた 2 次元の自由エネルギー曲面を作成した。なお、 $i$  はバイアスの番号、 $z_i^0$ ,  $z_{wf,i}^0$ ,  $\sigma_{z,i}$ ,  $\sigma_{z_{wf},i}$  はバイアスのパラメータである。また、 $z \approx 0$  はイオンが界面に存在する状態を表し、 $z < 0$  のときはイオンが水相に存在する状態、 $z > 0$  のときはイオンが疎水相に存在する状態を表す。

【結果と考察】 水気液界面における  $I^-$  の輸送を解析した例を図 2 に示す。青色から赤色の等高線に代わるにつれて自由エネルギーは 2 kcal/mol ずつ大きくなっており、イオンが水相から疎水相に移動するに従い自由エネルギーは上昇している。また、自由エネルギーが極小となるパスが 2 つ存在し、両者の間におよそ 4 kcal/mol の活性化障壁が存在している。これら 2 つのパスは、**water finger** が切断されるパスと切断されないパスであり、両者の間の遷移が液体界面のイオン輸送の理解に重要であることが示唆される。

過去に行われた輸送自由エネルギーの計算により、**water finger** が形成切断する位置付近、物質輸送の向きによるヒステリシスの存在すること<sup>[1-3]</sup>や摩擦係数が大幅に増大すること<sup>[4]</sup>等が知られている。当日はこれらの現象と計算された自由エネルギー曲面との関連についても議論する。また、可能ならば液液界面の系についても議論する。

【謝辞】 本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費の支援を受けて行われた。

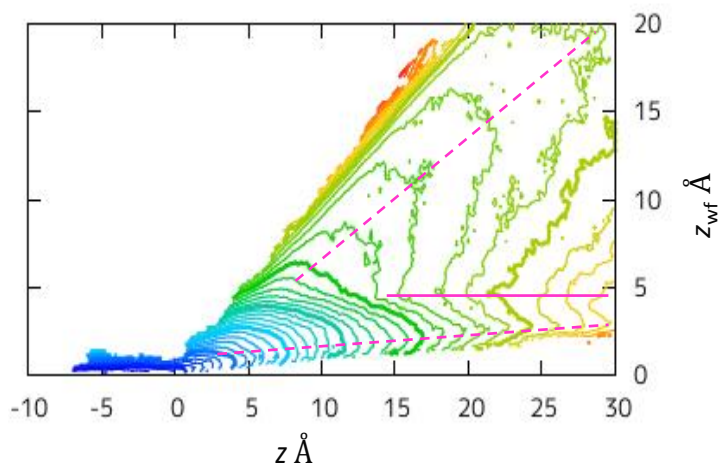


図 2 自由エネルギー曲面。  
 $z \approx 0$  が界面であり、 $z < 0$  の領域ではイオンは水相中に存在、 $z > 0$  ではイオンが気相に存在する。各等高線の間隔は 2 kcal/mol であり、青から赤に行くにつれて自由エネルギーが増大する。実践は山線、点線は谷線を意味する。

- [1] I. Benjamin, Science 261 (1993) 1558
- [2] K. J. Schweighofer, I. Benjamin, J. Phys. Chem. 99 (1995) 9974
- [3] N. Kikkawa, T. Ishiyama, A. Morita, Chem. Phys. Lett. 534 (2012) 19
- [4] A. Gupta, et al., Phys. Rev. E 78 (2008) 041605
- [5] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 113 (2000) 22
- [6] A. A. Kornyshev, M. Urbakh, et al., J. Chem. Phys. 117 (2002) 8

## 超臨界エタノール/ベンゼン 2 成分系における溶媒和

## —低密度領域における溶質分子の挙動—

(学習院大・理) ○上山志帆, 仲山英之, 石井菊次郎

## Solvation in supercritical ethanol/benzene binary systems

## —Behavior of solutes in the low density region.

(Gakushuin Univ.) ○Shiho Kamiyama, Hideyuki Nakayama, Kikujiro Ishii

【序論】超臨界流体の溶媒和に関する特性は、これまで実験的および理論的観点から様々な方法で研究されてきた。そして溶液中の基本的な問題の一つである水素結合が、超臨界流体中においても存在することが明らかになっている。<sup>[1-3]</sup> その中でも超臨界流体としてアルコールを用いた報告では、低密度の混合状態においても溶質分子と溶媒分子間で水素結合が形成されることが示唆されているが、詳細な議論に至っていない。<sup>[3]</sup>

本研究では、超臨界流体中の溶媒和構造を理解する研究の一環として、水素結合を形成する超臨界流体中での溶媒和を分子的レベルで理解するために、ラマン分光法を用いて超臨界エタノール (EtOH) 中での溶媒和の研究を相図上の広範囲にわたる領域に対して行った。溶質として  $\pi$  電子を持つベンゼン (BZ) を用いた。また BZ の試料一成分と EtOH/BZ 2 成分系における BZ 振動状態の比較を行うために、BZ 蒸気のラマンスペクトルを室温から EtOH 臨界温度の範囲で測定した。さらに分子的レベルにおける溶媒和構造を調べるために、EtOH/BZ のクラスター形成に関する量子化学計算を行った。

【実験】本実験では、2つのポンプを用い、高圧用の光学セルに溶媒 (EtOH,  $T_c = 513.9$  K,  $p_c = 6.39$  MPa) と溶質 (BZ) を注入した。濃度決定は濃度既知の溶液のラマンスペクトルにおける BZ の全対称伸縮振動バンド ( $992.8$   $\text{cm}^{-1}$ ) と EtOH バンド (約  $1270$   $\text{cm}^{-1}$ ) の強度比の較正曲線を作成して行った。セル内の温度と圧力はそれぞれ白金抵抗体とひずみゲージで測定し、カ

ートリッジヒーターでセルを加熱した。励起光には Ar<sup>+</sup>レーザー (514.5 nm, 100 mW) を使用し、CCD を備えた分光器を用いてラマンスペクトルを観測した。測定したラマンバンドの波数は、波数既知のネオン線のバンドにより補正した。

量子化学計算は、Gaussian03 または 09 を用いて EtOH-BZ (2 量体) と EtOH<sub>2</sub>-BZ (3 量体) のクラスター形成による安定化エネルギー  $\Delta E$  と振動シフト  $\Delta\nu$  を計算した。計算レベルは MP2/6-311++G(d,p) で、counterpoise 法により BSSE に対する補正を行った。

【結果と考察】測定した EtOH/BZ 2 成分系のラマンスペクトルの例を図 1(a, b) に示した。溶液の濃度はベンゼンのモル分率  $x_{BZ} = 0.01$  とした。セル内を一定温度  $T_r (= T/T_c) = 0.96, 0.98, 1.00, 1.02, 1.04$  に保ったまま、圧力を約 15 MPa ~ 約 0.5 MPa まで段階的に減少させて測定を行った。圧力減少に伴いスペクトル強度は段々と減少した。図 1(b) に見える OH 伸縮モードは高圧領

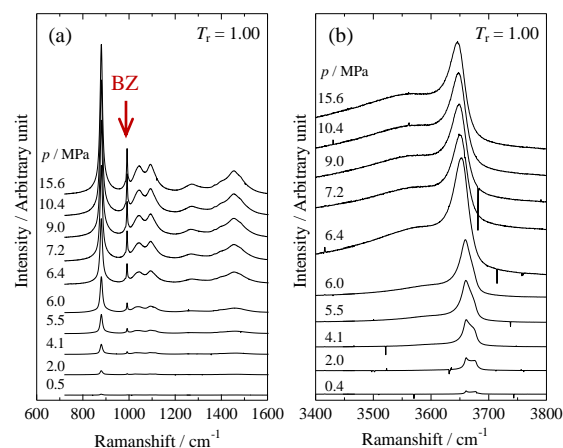


図 1.  $T_r = 1.00$  の EtOH/BZ 2 成分系のラマンスペクトル (a) 指紋領域, (b) EtOH の OH 伸縮振動バンド領域

域で非常にブロードな形を示した。このうち 3500~3600  $\text{cm}^{-1}$  領域に広がるバンドは水素結合した OH 伸縮振動で、3650  $\text{cm}^{-1}$  領域のバンドは主に水素結合に関与しない OH のバンドである。低圧領域ではこのバンドの分裂が観測された。これらは単独の EtOH 分子のうちの *trans* 型と *gauche* 型分子の OH 伸縮モードである。高圧領域では比較的少数の分子から成る会合体として水素結合が存在し、気液共存曲線よりも低圧領域で free な OH が増加する。1(a)のスペクトルの中で、矢印で示したバンドがベンゼンの全対称伸縮振動によるものである。

BZ 一成分における全対称伸縮振動の波数の温度依存性を図 2 に示した。低温側 4 点はその温度における蒸気圧下で測定したスペクトルでの波数であり、高温側 3 点は一定温度、圧力可変で測定した波数を 0 MPa に外挿した値である。BZ 振動モードの波数は室温付近では一定の値を示し、温度上昇に伴い低波数側にシフトすることが分かった。

EtOH/BZ 2 成分系における BZ 全対称骨格振動モードの波数変化を図 3 に示した。この BZ 振動モードの波数は圧力増加に伴い減少し、高圧領域では一定になる傾向が得られた。波数の圧力依存性の傾向が変化する点は、それぞれの温度における気液共存曲線またはその延長線上を通過する点であり、このバンドの波数の圧力依存性が BZ 分子周囲の EtOH 分子の密度に関係していることがわかる。また BZ 振動モードにおける波数変化の傾向は、密度増加に伴う BZ 分子周囲の誘電率の増加と水素結合形成による分子間の直接的な相互作用によって波数が減少し、高圧領域ではそれらを打ち消す斥力が存在していることを示唆している。

図 2 の結果は、単独の BZ 分子の全対称伸縮振動モードの波数が EtOH 臨界温度付近で約 992.5  $\text{cm}^{-1}$  であることを示している。図 3 の低圧領域に着目すると、 $T < T_c$  における波数は圧力低下と共に上記の BZ 一成分の波数に近づいた。一方、 $T_r = 1.00$ ,  $p = 0.5$  MPa における BZ 波

数は約 992.1  $\text{cm}^{-1}$  で、周囲に EtOH 分子が存在する状態では BZ 一成分と波数に差が生じ、その差は  $T_r = 1.02, 1.04$  に比べて大きい。これは、低密度な状態においても  $T \geq T_c$  では BZ 分子が周囲の EtOH 分子による影響を受け、しかもその影響は  $T_c$  で特に大きいことを示唆している。

量子化学計算の結果によると、EtOH 分子と BZ 分子が O-H $\cdots\pi$  相互作用によって二量体を形成すると、安定化エネルギーと上記の BZ 振動モードの波数シフトはそれぞれ -15  $\text{kJ mol}^{-1}$ , -0.55  $\text{cm}^{-1}$  であった。これらの結果から、実験で得られた低密度状態での BZ 振動モードにおける波数の差は、EtOH 分子と BZ 分子間での短時間の相互作用によるものであると考えられる。

なお、上記の BZ 振動モードの精密なラマン波数を、Ar<sup>+</sup> 514.5 nm レーザー光の波数の値にも言及して解説する。

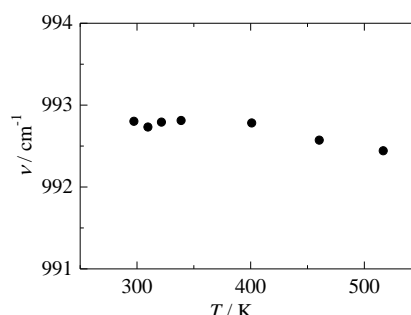


図 2. BZ 一成分における BZ 振動モードの波数の温度依存性

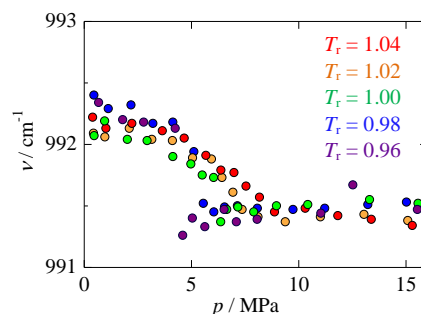


図 3. EtOH/BZ 2 成分系における BZ 振動モードの波数変化

- [1] P. Lalanne, J. M. Andanson, J.-C. Soetens, T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard, *J. Phys. Chem. A* **108**, 3902 (2004).
- [2] D. Dellis, M. Chalaris, and J. Samios, *J. Phys. Chem. B* **109**, 18575 (2005).
- [3] T. Fujisawa, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. A* **112**, 5515 (2008).

3D12

## 位相変調 2次元蛍光分光を用いた光合成光捕集系のエネルギー移動の研究

( Lund University Chemistry Physics ) ○ 櫻井 敦教、Junsheng Chen、Khadga J. Karki、Tõnu Pullerits

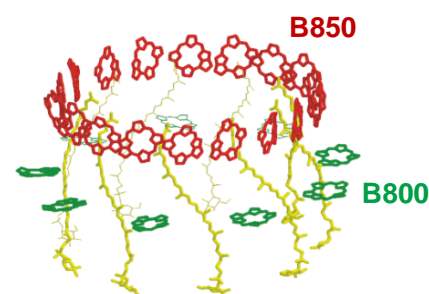
### Exploring Energy Transfer in Light Harvesting Systems by using Phase-Modulation Two-Dimensional Fluorescence Spectroscopy

( Dept. of Chemical Physics, Lund University )

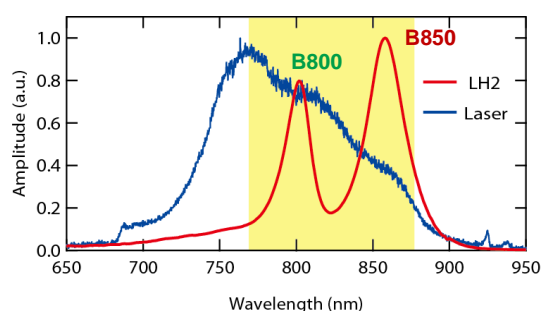
○ Atsunori Sakurai, Junsheng Chen, Khadga J. Karki, and Tõnu Pullerits

#### Introduction

Light harvesting system of purple bacteria (LH2) has been studied by a wide variety of experimental and theoretical works because of the importance of the system as a model for exploring energy transfer process. LH2 from *Rps. acidophila* has a ring structure of 9 pairs of  $\alpha$  helices, each pair binds 3 bacteriochlorophyll (Bchl) *a*. The Bchls form 2 rings of 9 and 18 molecules known as B800 and B850 according to their respective absorption bands (Fig. 1 and 2). It is well known that energy transfer between B800 and B850 occurs on a timescale of 1 ps at room temperature [1]. The transfer can be described by either Förster or Redfield theories, or their modifications. The physics of the dynamics in various models is very different. In Förster theory the coupling to the bath is included exactly by using experimentally observed absorption and fluorescence spectra, whereas electronic coupling enters perturbatively via Fermi Golden rule (FGR) expression. On the other hand, in Redfield theory the electronic coupling between molecule is diagonalized out exactly whereas the coupling to the bath is acting as a perturbation entering a FGL-like expression [2]. Various "hybrid" representations between these two theories exist and have provided basic understanding of the process. However, the possible role of coherence to the transfer step is still an open question. Electronic two-dimensional (2D) spectroscopy is a promising way to shed further light to this issue [3]. 2D spectroscopy gives the information of the correlation between excitation and emission frequencies in 2D map. From the 2D spectra, we can get the insight of dynamics between resonant states, e.g. the coupling strength, the timescale of energy transfer between states and the time constant of dephasing. In this contribution, we use a new type of 2D spectroscopy, namely phase-modulation 2D fluorescence spectroscopy (PM-2DFS) [4].



**Figure 1.** The molecular structure of LH2. 9 and 18 Bchl molecules form 2 rings of B800 (green) and B850 (red), respectively. Yellow strings are carotenoid molecules.  $\alpha$  helices are not shown here.

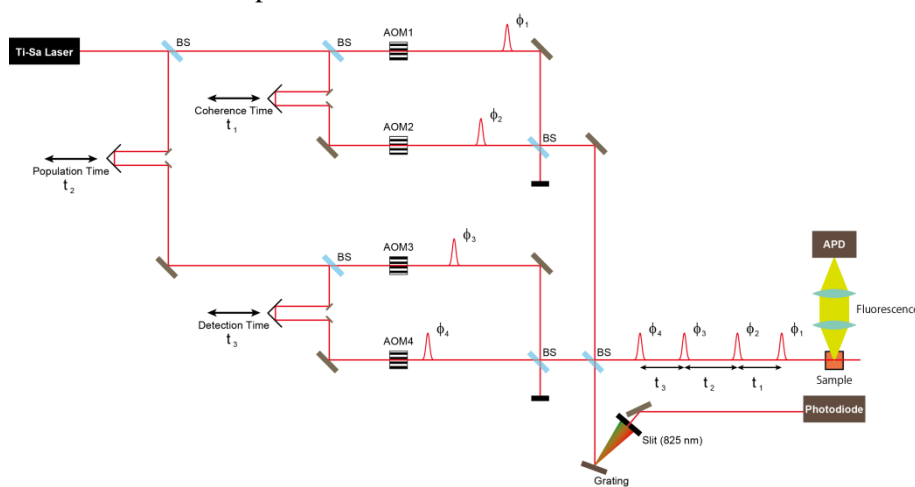


**Figure 2.** The absorption spectrum of LH2 (red) and the spectrum of laser which we used (blue). The frequency range of 2D spectra that we show is colored by yellow.



## Experimental Setup

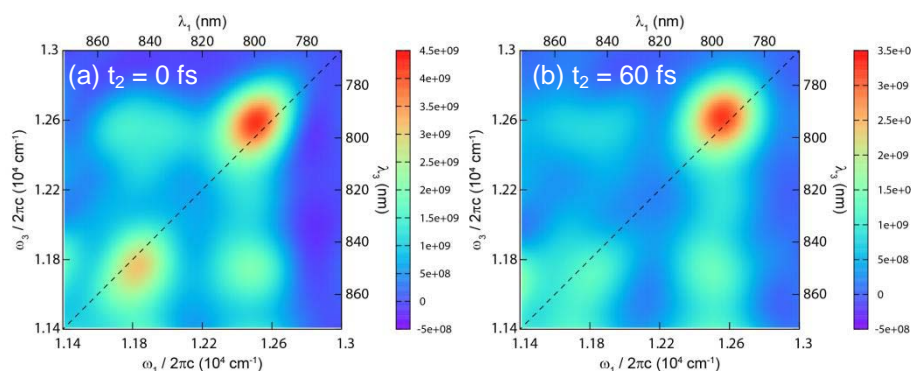
A sequence of 4 laser pulses interacts with the electronic states of LH2. The pulses have broad spectra which cover both B800 and B850 (Fig. 2). Unlike usual 2D electronic spectroscopy that detects a coherently generated optical signal [3], we detect an incoherent fluorescence signal [4]. All possible combinations of interactions of the pulses with LH2 can lead to fluorescence. By using phase modulation of the pulses introduced by acousto-optic modulators (AOMs) and by mixing the reference signal, we can separate the part of the fluorescence which corresponds to desired Liouville pathways (Fig. 3). By changing time intervals between 1st and 2nd laser pulses ( $t_1$ , coherence time) as well as 3rd and 4th ( $t_3$ , detection time), and taking Fourier transform over them, we obtain 2D fluorescence spectra. A time interval between 2nd and 3rd laser pulses ( $t_2$ , population time) is fixed for each measurement of 2D spectrum.



**Figure 3.** The experimental setup of PM-2DFS. We introduce phase modulation to each laser pulse using AOM. The intensity of fluorescence changes in time with the frequency of phase modulation.

## Result

The 2D spectra are shown in Fig. 4. We can see cross-peaks even when  $t_2 = 0$  fs. This suggests that there is mixing of wave functions between B800 and B850. While we can see the elongation of the peak of B800 along the diagonal direction when  $t_2 = 0$  fs, the peak of B800 when  $t_2 = 60$  fs is circular. This shows the dephasing of electronic excited state of B800 may be faster than this time scale.



**Figure 4.** The 2D spectra of LH2.  
(a)  $t_2 = 0$  fs  
(b)  $t_2 = 60$  fs

[1] V. Sundström, T. Pullerits, and R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2327 (1999).

[2] A. Ishizaki, T. R. Calhoun, G. S. Schlau-Cohen, and G. R. Fleming, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7319 (2010).

[3] T. Brixner, T. Mančal, I. V. Stiopkin, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **121**, 4221 (2004).

[4] P. F. Tekavec, G. A. Lott, and A. H. Marcus, *J. Chem. Phys.* **127**, 214307 (2007).

3D13

Probing the Organized Environments of the Ionic Liquids by Fluorescence Correlation Spectroscopy and Conventional Steady State and Time-resolved Fluorescence Techniques

Anunay Samanta

School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad 500046, India

Room temperature ionic liquids (RTILs), which are salts comprising bulky ionic constituents and exist as liquid in ambient conditions, have attracted widespread attention of the researchers from different fields and have emerged as a new class of promising media for a variety of chemical reactions and applications due to their interesting properties [1].

Recognizing the potential of the RTILs, we have been exploring these substances for nearly a decade and half by studying the photophysical behavior of carefully chosen molecular systems, a large majority of which are dipolar fluorescent molecules, in these media [2-7]. These studies have significantly improved our understanding of the structure and dynamics of these complex liquids and also allowed us to exploit some of the unique properties of the RTILs to fine tune the fluorescence response of the systems of interest.

Our studies are based primarily on the time-integrated and time-resolved fluorescence, laser flash photolysis and fluorescence correlation techniques. By measuring the steady state fluorescence response of dipolar molecules we have quantitatively estimated the polarity of a series of RTILs and shown that these media are more polar than acetonitrile but less polar than methanol. By monitoring the time-dependent fluorescence Stokes shift of dipolar molecules we have been able to determine the time scale and mechanism of solvent reorganization dynamics in these media. We have demonstrated that unusual excitation wavelength dependent fluorescence behavior of some systems, as observed in these media, is a consequence of slow solvent relaxation in RTILs. With the help of time-resolved fluorescence anisotropy measurements we have studied the

rotational dynamics of solute molecules and demonstrated microheterogeneous nature of these media. By probing the kinetics of fluorescence recovery after photo-bleaching (FRAP) we have studied the translational diffusion of molecules in these media. Our study on photo-induced electron transfer reactions based on transient absorption measurements has revealed rapid recombination of the products of the electron transfer reactions in these media.

This talk will highlight some of the above results, which are suggestive of an organized structure of these viscous liquids.

### **[References]**

- [1] M. Petkovic, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo and C. S. Pereira, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 1383.
  - [2] S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke and A. Samanta, *Chem. Commun.* 2001, 413.
  - [3] A. Samanta, *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1, 1557.
  - [4] A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 13704.
  - [5] D. C. Khara and A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 13430.
  - [6] S. Patra and A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 12275.
  - [7] D.C. Khara, J. Praveen Kumar, N. Mondal and A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* 2013, 117, 5156
-