水の気液界面における疎水性分子の溶解度

(京都大院・理*, 岡山大院・理**)○阿部紀遥*, 墨智成**, 甲賀研一郎** Solubility of hydrophobic molecules in the liquid-vapor interface of water (Kyoto Univ.*, Okayama Univ.**) ○Kiharu Abe*, Tomonari Sumi**, and Kenichiro Koga**

【序論】炭化水素や希ガスなど非極性分子の水への溶解度は非常に小さく,温度が上がるとさらに減 少する(疎水性溶媒和)。これら2つの傾向は溶媒和に伴う配置エントロピーの減少を意味し,溶質 分子の存在により水が何らかの秩序化を起こすとして注目を集めた。溶質分子周辺の水分子がクラス レート状の構造をつくるという説明もあるが,その妥当性については現在も議論が続く。また水中の 2つの疎水性分子の間には,溶媒である水分子を介した実効引力が働くことが知られている(疎水性 相互作用)。これは水中でタンパク質が構造を維持するのに欠かせない効果である。

上の議論では溶質が均一な水中にあることが前提である。しかし現実の多くの系では溶質分子を取 り巻く環境は非常に不均一性が高く、均一系での描像は必ずしも当てはま らない。ここでは右図のような水の平坦な気液界面を考える。界面領域で は水の局所密度は界面に垂直な軸(z)に沿って変化し、液相側の奥深い

領域は均一溶液に対応する。実験では分光学的手法により界面領域の分子 を選択的に検出できる。和周波発生法などの非線形分光法は気液界面付近 の水分子がz軸に対し特定の配向をとりやすいことを示した[1]。X線光電 子分光法は界面領域での成分組成や濃度の空間分布を同定する手段として 注目される[2]。

界面での疎水性溶媒和の議論は十分とは言えない。そもそも溶解度の温 度依存性が解明されていないためである。本研究では分子シミュレーショ ンを用い、水の気液界面でのメタンの局所溶解度を位置zと温度の関数と して計算した。注目すべきは、均一溶液での溶解度の温度依存性が不均一 な界面領域でも保たれるのかどうかである。今回の計算では水の界面構造 が溶解度の位置依存性と密接に関係することも明らかとなった。 界面領域 ▼ 液相 (均一溶液)

【理論・計算手法】均一溶液での溶解度は溶液中の溶質密度を気相での密度 ρ_A^{gas} で割ったもの(オストワルド吸収係数)で評価される。これにならい、界面系での局所溶解度を $\Sigma(z) = \rho_A(z)/\rho_A^{gas}$ で定義する。ここで $\rho_A(z)$ は位置zでの溶質の局所数密度である。定義より $\Sigma(z)$ は気相では1、液相ではオストワルド吸収係数と一致する。無限希釈の気液共存系での自由度は1なので、 $\Sigma(z)$ は温度*T*だけで定まる。 $\Sigma(z)$ は次のように計算した。まず水分子だけで温度体積一定の分子動力学(MD)シミュレーションを行い、気液共存の配置集団を生成する。得られた各配置の任意の点にメタン分子一個を挿入し、それに伴うポテンシャルエネルギー変化*U*を計算する。*z*一定で挿入すれば、 $\exp(-U/kT)$ の平均がその*z*での*S*を与える(テスト粒子理論)。MDシミュレーションからは溶媒の密度プロファイル $\rho_B(z)$ も得た。水分子間の相互作用はTIP4P/2005ポテンシャル、水-メタン間の相互作用はLennard-Jonesポテンシャルとした。

【結果と考察】図1に水の局所数密度 ρ_B の位置依存性を示す。横軸は界面に垂直なz軸で、ギブズ分割 面をz = 0、気相側をz < 0、液相側をz > 0としている。 ρ_B はz < -1 nmおよびz > 1.5 nmでは一定値をと り、それぞれ気相および液相での溶媒密度に対応する。溶媒密度が大きく変化するのはz = -0.5 nm から 0.5 nmの間で、温度が低いほど変化は急激になる。243 Kから313 Kの液相側で見られる $\rho_B(z)$ の 振動(図1の拡大図)は水の表面が層状構造を持つことを示唆する。243 Kは過冷却温度だが、シ ミュレーションの間液相領域は凝固していないことを確認した。ρ_B(z)の振動は温度が上がると弱ま り、353 K以上では明白な振動は見られなかった。

つづいてメタンの局所溶解度 $\Sigma(z)$ を自然対数で示す(図2)。気相側(z < 0)では $\Sigma > 1$, つまりメ タンの局所密度はバルク気相での密度よりも高い。特に $\Sigma(z)$ の極大はメタンの界面吸着を表す。これ らは均一メタン水溶液での溶解度が非常に小さいのと対照的である。ところがギブズ界面からわずか 0.5 nm液相側へ進む間に、溶解度は20倍以上減少する。z > 1 nmでの Σ はほぼ一定で、同じ温度・溶 媒密度のバルク溶液での計算結果と一致した。低い温度では $\Sigma(z)$ の極小も確認された。 $\Sigma(z)$ の極小が現 れる温度では $\rho_{\rm B}(z)$ の振動も見られ、どちらも温度が下がるほどより顕著になる。したがって溶解度の 極小位置の存在は水の層状構造に起因すると考えられる。

界面領域での溶解度の温度依存性を評価するため、一定の位置zでの Σ の温度依存性を調べた。均一 溶液と結果が一致する領域(z > 1 nm)ではもちろん、z = -0.5 nmからz = 1 nmの界面領域において も、 Σ が温度とともに減少することが確認された。このように疎水性溶媒和に特徴的な溶解度の傾向 は、不均一な界面領域でも維持されることが明らかとなった。



図1:溶媒(水)の密度プロファイル ($\rho_B(z)$)。*z*は界面に垂直な座標軸で*z* = 0をギブズ分割面,*z* < 0を気相 側,*z* > 0 を液相側としている。 $\rho_B(z)$ は[*z* = 0.05 σ , *z* + 0.05 σ]での水分子の平均数密度として計算した(ただし σ = 0.31589 nmはTIP4P/2005水モデルのLennard-Jones直径)。右側は点線部分の拡大図。



図2:メタンの局所溶解度 ($\Sigma(z)$)の自然対数。矢印は、z一定で Σ が温度とともに減少する様子を示す。

【参考文献】

[1] C-S. Tian and Y. R. Shen, J. Am. Chem. Soc., 131, 2790 (2009).

[2] S. Ghosal, J. C. Hemminger, H. Bluhm, B. S. Mun, E. L. D. Hebenstreit, G. Ketteler, D. F. Ogletree, F. G Requejo, and M. Salmeron, *Science*, **307**, 563 (2005).