

液体界面の計算分子科学 (東北大院理, 京大 ESICB) 森田 明弘

Computational Molecular Science for Liquid Interfaces
(Dept. of Chemistry, Tohoku Univ. and ESICB, Kyoto Univ.) Akihiro Morita

0. 序

液体の界面は、気-液、液-液、固-液を含めて様々であり、我々の身近な化学現象に関わる多くの例をあげることができる。実際にこれまでも界面・コロイド化学や電気化学、分析化学、大気化学などの分野で、盛んに研究されてきた対象である。しかし我々分子科学者からみると、液体界面の化学は意外なほど未開拓であった。その最大の理由は、液体界面を分子レベルで選択的に観測できる手法が非常に乏しいため、原子・分子の振る舞いを精密に追跡しようとする分子科学の俎上に載せにくかったことが大きい。そのため、分子シミュレーションなど計算化学による解明が特に求められてきたと言える。本講演では液体界面への我々の近年の研究を、2つの観点から紹介する。

1. 和周波発生分光との協力による界面構造とスペクトルの解明

液体界面の実験的な観測は比較的遅れていたが、近年では液体界面をシャープに捉える分光手法が発達してきた。とくに和周波発生分光は液体への適用範囲が広く、理想的な界面選択性をもって測定することが可能であり、液体界面の豊富な分子情報をもたらしてきた。和周波発生分光と分子シミュレーションは、それぞれ実験計測と理論計算で液体界面を解明しうる代表的な手法である。我々は和周波発生分光を分子シミュレーションによって解析する新たな理論手法を開発した。両者の手法を相補的に組み合わせることによって、単独の手法だけでは届かないレベルの精密な知見を明らかにできることを示してきた。

本講演では、我々が開発した和周波発生分光の理論計算手法や分子モデリングについて解説するとともに、液体界面の構造と和周波スペクトルに関してこれまでに明らかにされてきた応用例を紹介する[1-3]。

(1) **液体界面構造**： 水表面での水素結合ネットワーク、電解質水溶液表面における多様なイオン分布や電離平衡、水 - 有機溶媒の界面構造、有機分子界面の配向、フェルミ共鳴をもったアルキル基を含む有機分子の振動解析

(2) 和周波発生分光の解析： 和周波スペクトルの界面感度、赤外・ラマン分光と和周波発生分光との共通点と相違点、非線形感受率の位相と振幅、界面对称性の破れと四重極成分、偏光依存性に基づく分子配向解析の意味づけ

2. 液液界面でのイオン移動の機構

上のように液体界面の構造が分子レベルで明らかになると、その化学現象を新たに捉えることが可能となる。液体界面の基本的な機能である物質移動の典型例として、液液（水 - 油）界面におけるイオン移動の機構を研究した[4,5]。

液液界面は広い空間スケールでのゆらぎを伴う柔らかな構造をもち、イオンが水相から界面を通過して油相に入る際には、水和した水を引き連れて“water finger”と呼ばれる独特の構造をつくることが理論計算より予想されている。我々はイオン輸送の際には water finger 構造の形成・切断の遷移が伴い、そこには 4 kcal/mol 程度の活性化障壁があることを明らかとした。近年の実測によれば、界面のイオン移動速度は拡散律速の予想よりも遅く、その理由は電気分析化学の分野で基本的な問題として残されていたが、その問題を分子レベルから解決した。

3. まとめと謝辞

液体界面の化学はこれまで分子科学以外の関連分野で多く研究対象とされ、現象論的な知見が蓄積されてきた。今後は分子科学による精密な理解に塗り替えていくことが可能な段階に達していると考えられる。計算化学としてみても、関連分野との境界領域にあるフロンティアを開拓できる余地が大きい。

本講演で紹介する研究は、森田研究室のメンバーおよび実験研究者との共同研究の成果である。理論計算では石山達也准教授（富山大）、実験では田原太平博士（理研）とその研究室メンバー、宮前孝行博士（産総研）、大内幸雄教授（東工大）、叶深准教授（北大）など多くの共同研究者に感謝申し上げます。また触媒・電池の元素戦略拠点および新学術領域「柔らかな分子系」の支援に感謝する。

4. 参考文献

- [1] Akihiro Morita, *Mol. Sci.*, **8**, A0070 (2014).
- [2] 石山達也、第 9 回分子科学討論会(2B13)、東京、2015.
- [3] Tatsuya Ishiyama, Takako Imamura, Akihiro Morita, *Chem. Rev.*, **114**, 8447 (2014).
- [4] 吉川信明、王聆鑑、森田明弘、第 9 回分子科学討論会(4B13)、東京、2015.
- [5] Nobuaki Kikkawa, Lingjian Wang, Akihiro Morita, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 8022 (2015).