

## ケイ素系セラミックスの摩擦によって誘起される化学反応の 第一原理分子動力学シミュレーション

<sup>1</sup>東北大金研

○大谷優介<sup>1</sup>, 久保百司<sup>1</sup>

### First-principles molecular dynamics analysis of chemical reactions induced by friction of silicon based ceramics

○Yusuke Ootani<sup>1</sup>, Momoji Kubo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** Frictional properties of silicon-based ceramics are important in various fields, such as water lubrication. It is known that chemical reactions of water at sliding interfaces affect the frictional properties. However, the detailed chemical reaction process is still in debate. In this work, we investigated the chemical reaction process at sliding interfaces of silicon-based ceramics. We found that the Si-O-Si bridge bonds connecting the two surfaces were formed at the sliding interface. The formation processes were classified into two patterns, bond alternation and proton transfer, independent of the presence of water. When water was present at the sliding interface, water mediated the proton transfer. At the same time, water reduced the number of Si-O-Si bridge bond because it reduced the contact area of the surfaces. Moreover, water led the hydrolysis reaction of the surfaces. The hydrolysis reaction was triggered by Si-O-Si bridge bonds, which increased a tension on the surfaces. We suggested that humidity dependence of the wear, which was observed in experiments, can be explained on the basis of these processes.

**【序】** 摩擦界面では圧力、摺動、摩擦熱により、通常では起こらない化学反応が誘起され、摩擦・摩耗特性に影響する。そのため、摩擦によるエネルギーロスや材料劣化を低減するためには摩擦界面での化学反応を理解する必要がある。特にケイ素系セラミックスは摩擦・摩耗特性が詳しく調べられている材料である。窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )は水潤滑下で低摩擦を発現する材料として期待されている。また、ケイ素(Si)の摩擦は、微小電気機械システムの耐久性に重要である。これらのケイ素材料の摩擦、摩耗には水との化学反応が重要な役割を果たすことが示されている。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は水との化学反応で生成される膜が低摩擦の原因であると指摘されている<sup>[1]</sup>。また、Si は水との化学反応により摩耗量が増加することが示されている<sup>[2]</sup>。いずれも、摩擦界面において水との化学反応が誘起され、低摩擦の発現、摩耗量の増大に影響するが、化学反応プロセスは明らかになっていない。本講演では、ケイ素系セラミックスの摩擦界面における水の化学反応メカニズムを明らかにするため、第一原理分子動力学法を用いた摩擦シミュレーションを行なった結果を報告する。

**【方法 (計算)】** ケイ素系セラミックスの酸化膜表面を $\alpha$ -quartz を使ってモデル化し、Car-Parrinello 法による摩擦シミュレーションを行った。擬ポテンシャルにはNorm-Conserving型、汎関数にはPBEを用いた。計算モデル例をFig. 1に示す。 $\alpha$ -quartz スラブを上下に配置し、摩擦界面をモデル化した。表面凹凸の衝突を考慮するため表面に突起を設けた。下スラブを固定し、上スラブを-z方向に圧力をかけながらx方向に摺動させ、摩擦シミュレーションを行った。

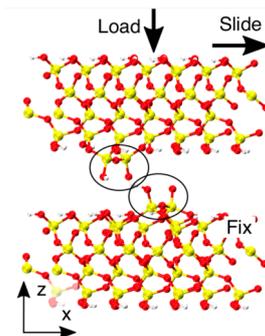


Fig. 1. Simulation model.

## 【結果・考察】

被覆率約 50%に対応する 10 個の  $\text{H}_2\text{O}$  分子を摩擦界面を含むモデルと、界面に  $\text{H}_2\text{O}$  分子を含まないモデルを用いて摩擦シミュレーションを行ない、摩擦界面における化学反応プロセスに水がどのように関わるかを解析した。

水の有無に関わらず、シミュレーションでは、突起同士の接触点において上下スラブを繋ぐ Si-O-Si ブリッジ結合の生成反応が見られた。Si-O-Si ブリッジ結合の生成プロセスは Si-O 結合の結合交代と、プロトン移動の 2 つに分けられる事がわかった。

$\text{H}_2\text{O}$  分子を含む場合には  $\text{H}_2\text{O}$  分子が仲介する特有の Si-O-Si ブリッジ結合生成プロセスが見られた。Fig. 2 に Si-O-Si ブリッジ結合生成のスナップショットを示す。下スラブの Si に上スラブの O が近づくと同時に、プロトン移動が連鎖して起こり (Fig. 3(b))、 $\text{H}_3\text{O}^+$  が生成される (Fig. 3(c))。続いて、 $\text{H}_3\text{O}^+$  のプロトンが下スラブの O に移動し、下スラブの Si-O 結合を切断する。これらのプロセスを経て、上下スラブを繋ぐ共有結合が生成される (Fig. 3(d))。このように、摩擦界面の水はプロトン移動を仲介することで、新しい Si-O-Si ブリッジ結合生成の経路を与える。一方、Si-O-Si ブリッジ結合の数を調べたところ、 $\text{H}_2\text{O}$  を含む場合では表面の接触が妨げられ、Si-O-Si ブリッジ結合の生成が抑制されることがわかった。これらの結果から、摩擦界面の水はプロトン移動を仲介し、上下スラブをつなぐ Si-O-Si ブリッジ結合生成に関与する一方、面同士の接触を減らすことで Si-O-Si ブリッジ結合生成を抑制することがわかった。

また、 $\text{H}_2\text{O}$  分子を含む場合には、Si-O 結合の加水分解反応が起こることがわかった。Fig. 3 に加水分解のスナップショットを示す。上下スラブをつなぐ Si-O-Si 結合を介して、摺動による力が下スラブ表面の Si-O 結合に加わる。そこに  $\text{H}_2\text{O}$  分子が反応することで、Si-O 結合が切断される。このことから、Si-O-Si ブリッジ結合が加水分解反応を誘起していることがわかる。この加水分解反応もプロトン移動の連鎖によって起こる (Fig. 3(a))。加水分解反応が連続して起こることで、Si-O 結合ネットワークが壊され、材料の摩耗につながると考えられる。

以上の結果から、摩擦界面の水は、Si-O-Si ブリッジ結合をきっかけに加水分解を引き起こし、表面の摩耗を進めることがわかった。一方で摩擦界面の水は表面接触を防ぎ Si-O-Si ブリッジ結合の生成を抑止する。これらのことから、表面接触が防がれない程度の少量の水が存在すると表面摩耗が進行し、多量の水が表面接触を防ぐと摩耗量が減少すると考えられる。実際に、Atomic Force Microscope 実験からケイ素系セラミックスの摩耗量は湿度が約 50% までは摩耗量が増加し、それ以上の湿度では減少することが報告されている<sup>[2]</sup>。本シミュレーションで得られた化学反応プロセスはこのような摩耗挙動を説明できると考えられる。

## 【参考文献】

- [1] M. Chen *et al.* *Tribol. Lett.* **11**, 23 (2001).
- [2] X. Wang *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 14785 (2015).

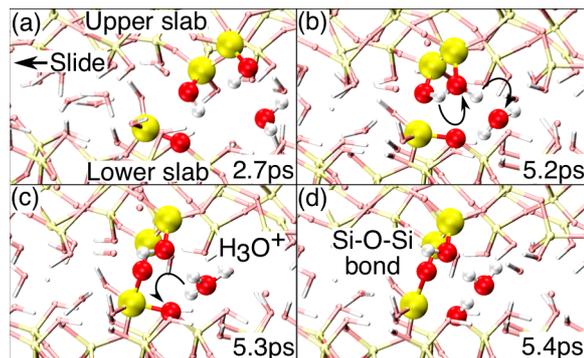


Fig. 2 Snapshots of the Si-O-Si bridge bond formation at the friction interface at (a) 2.7, (b) 5.2, (c) 5.3, and (d) 5.4 ps.

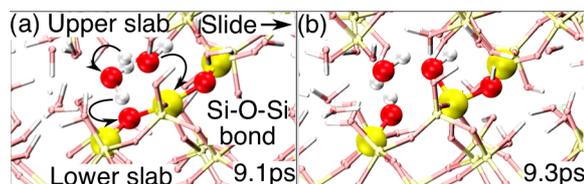


Fig. 3 Snapshots of the hydrolysis reaction at the sliding interface at (a) 9.1 and (b) 9.3 ps.

## 1E04

# 遠紫外分光法によるアルミナ表面上のナノ薄膜水の 第一電子遷移と水素結合状態に関する研究 (関西学院大学理工)

後藤剛喜, 衣笠智也, 尾崎幸洋

## First electronic transition of ultra-thin water layer of nanometer thickness on an alumina surface studied by far-ultraviolet spectroscopy

(School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University)

○Takeyoshi Goto, Tomoya Kinugasa, and Yukihiko Ozaki

### 序論

遠紫外領域の波長約 150 nm に観測される液体水分子の第一電子遷移( $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ )は、水分子の酸素原子上の非結合性電子対の励起であり、水分子の水素結合状態を強く反映する[1]。吸収が強い液体水分子の遠紫外スペクトルの測定には減衰全反射(ATR)法が用いられる[2]。遠紫外光の近接電場の染みこみ長は 20–30 nm と非常に短く、アルミナプリズム( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )表面上の界面水の水素結合状態の解析に適している[2]。本発表では、アルミナプリズムとアルミナ基板間に圧着法でナノ薄膜水を形成させ、その遠紫外スペクトルを測定することで、ナノ薄膜水(厚さ数 nm)の水素結合状態の検討を行った内容について報告する。

### 実験

2 つの  $\alpha$ -アルミナ表面間(プリズムと基板)にナノ薄膜水を形成し、その遠紫外スペクトルを ATR 法で測定した。図 1 に実験系の概念図を示す。ナノ薄膜水は、約 1  $\mu\text{L}$  の超純水(比抵抗値:  $\sim 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ , TOC 2 ppb, Organo Corp., Japan)を精密に表面を研磨した  $\alpha$ -アルミナプリズム(R 面, 表面粗さ  $R_a < 5 \text{ \AA}$ , Kyocera Corp., Japan)と基板( $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ )間に挟み込み、高圧クランプで圧力を印加(約 4.7 MPa)することで形成させた。プリズム基板間には小さな空隙があり、そこから試料水が蒸発することで緩やかに薄膜水は薄くなる。その薄膜水が薄くなる過程を ATR 法で遠紫外スペクトル(140–200 nm)を測定した( $25.0 \pm 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$ )。また、抑えのアルミナ基板の結晶面と表面粗さを変えることで(A 面( $R_a < 5 \text{ \AA}$ ), C 面( $< 5 \text{ \AA}$ ), C 面( $< 50 \text{ \AA}$ ), R 面( $< 5 \text{ \AA}$ ))、表面の電荷と粗さが薄膜水の水素結合状態に与える影響を遠紫外スペクトルから検討した。

### 結果と考察

薄膜化に伴う水の遠紫外スペクトルの変化が観測されなくなるまで(約 40–60 分)、遠紫外スペクトルの測定を繰り返し行った。図 2 に薄膜化に伴う試

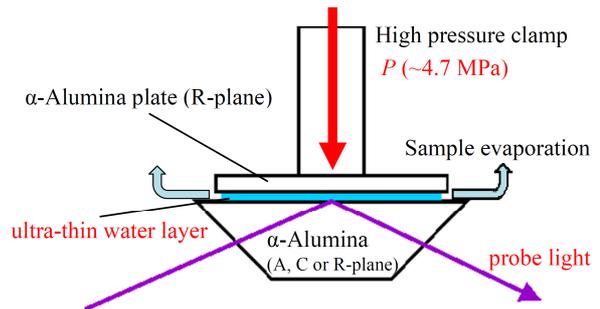


Figure 1. Schematic description of the experimental setup.

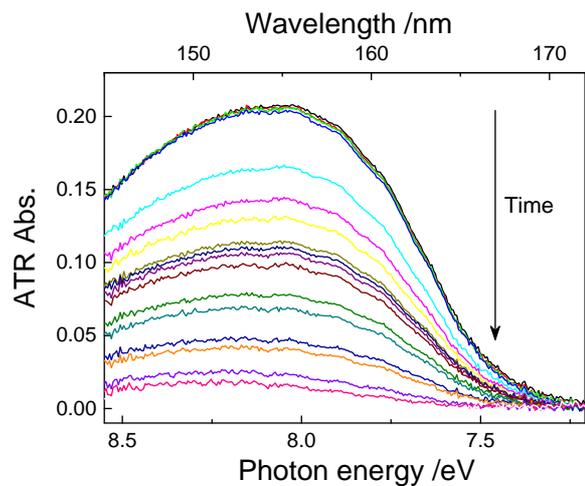
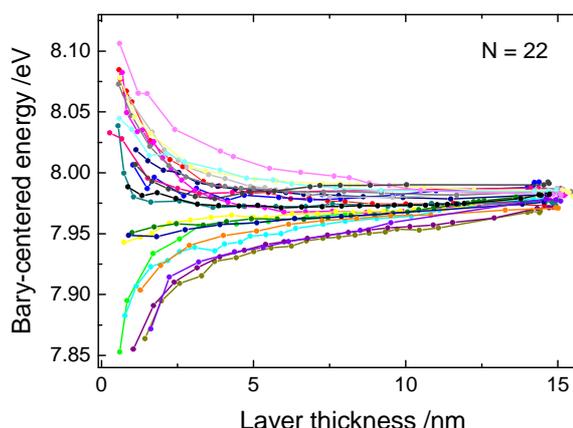


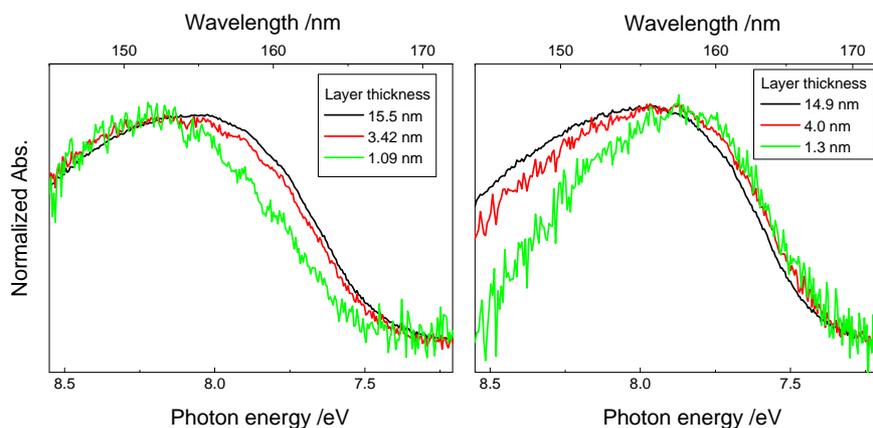
Figure 2. FUV spectra of the thin water layer between  $\alpha$ -alumina prism and plate (R-plane).

料水の  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  バンドの変化の一例を示す。薄膜化に伴い、波長 155 nm あたりに観測される水分子の  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  バンドの吸光度は約 0.2 から 0.005 程度へ大きく減少し、 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  バンド形状が大きく変化した。図 3 に、薄膜水の  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  バンドの重心エネルギーと薄膜の厚みの相関を示す。薄膜の厚みは吸光度の測定値と液体水分子の吸収係数より算出した[1]。薄膜の厚みが 16 nm から薄くなると、ナノ薄膜水の  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  エネルギーはバルク状態に比べ高エネルギーシフト、あるいは低エネルギーシフトを示した。これは、表面間の距離が短くなるに伴い水分子の水素結合状態が液体状態に比べて強く(高エネルギーシフト)、あるいは弱く(低エネルギーシフト)なったことを示している。 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  エネルギーの変化はどちらのシフト方向でも、特に厚み 4 nm 以下で大きくなった。このことから、表面間距離が 4 nm 以下になると、バルク状態の水素結合構造は失われていると考えられる。

薄膜化に伴う試料水の  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  バンドの変化は、表面との相互作用及び空間サイズの減少に伴う水分子の水素結合構造の変化を示している。図 4 に、高エネルギーシフト(図 4 左)、低エネルギーシフトした場合(図 4 右)の各膜厚の、吸光度を規格化したスペクトルを示す。膜厚が薄くなるにつれ、高エネルギーシフトでは 150 nm あたりの氷状態の水素結合構造に対応する吸光度が相対的に大きくなり、低エネルギーシフトでは 150 nm あたりの吸光度は小さくなっている。これは、高エネルギーシフトの場合においては、アルミナ表面との静電相互作用と表面間の空間サイズが小さくなるに伴う立体水和力の影響により、ナノ薄膜水の水素結合構造が液体状態から氷状態に変化したと考えられる。また、低エネルギーシフトの場合においては、薄膜が薄くなるにつれ、アルミナ表面上に形成されていた構造的な界面水の水素結合構造が壊れ、不均一な構造になっていることを反映していると考えられる。



**Figure 3.** Bary-centered energies of the  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  bands against the water layer thickness for the R-plane plate.



**Figure 4.** Normalized spectra shifted to higher energy (left) and to lower energy (right) with decreasing the layer thickness for the R-plane prism.

#### 参考文献

- [1] Goto, T.; Ikehata, A.; Morisawa, Y.; Ozaki, Y. Surface Effect of Alumina on the First Electronic Transition of Liquid Water Studied by Far-Ultraviolet Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1022–1026.
- [2] Goto, T.; Morisawa, Y. Far-UV Spectroscopy: Methods and Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, 2017; pp. 571–580.

## 電極界面での酸化還元反応を扱うための理論的研究

<sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大ESICB

○松三勇介<sup>1</sup>, 中農浩史<sup>1,2</sup>, 佐藤啓文<sup>1,2</sup>

### A theoretical study on redox reactions at an electrode-electrolyte interface

○Yusuke Matsumi<sup>1</sup>, Hiroshi Nakano<sup>1,2</sup>, Hirofumi Sato<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup>ESICB, Kyoto University, Japan

#### 【Abstract】

The solvent structure close to an electrode is significantly different from that in bulk solution due to the interactions between the electrode and electrolytes. A theoretical method was developed to study the solvent structure and the electronic structure of a redox species at the interface by combining the mean-field QM/MM method was combined with a polarizable metal electrode model. We investigated the electronic structure of a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  in the system composed of two Pt electrodes immersed in 1 M  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  solution. The SOMO energy profile has the maximum at 7.5 Å from the electrode and decreases as the ion approaches the electrode more closely.

#### 【序】

電池内で起こる酸化還元反応は酸化還元体が電極に近づき、バルクの溶液とは異なる溶媒和を受けながら電極と電子をやり取りする。電極界面とバルクでは溶媒構造の違い<sup>[1]</sup>から酸化還元体の電子状態は異なるが、その変化を詳細に調べた例は少ない。本研究では、電極界面の特異的な溶媒和による酸化還元分子の電子状態変化を調べるために、量子化学計算と鏡像分子動力学法を組み合わせた新たな理論を開発した。またそれを用いて電子移動に関する自由エネルギー曲線を求めた。

#### 【理論】

Siepmannらの電極モデル<sup>[2]</sup>とQM/MM法を組み合わせ、電極界面における酸化還元体の電子状態を決定する手法を開発した。鏡像法は仮想の鏡像電荷を用いることで電解液との相互作用により金属電極が誘電分極する効果を取り入れる手法であり、定電位も実現することができる。またQM/MM法としては溶媒構造に対して十分な統計量をとることのできる平均場QM/MM法<sup>[3],[4]</sup>を用いた。平均場QM/MM法は通常のQM/MM-MD法のように1ステップ毎にQM計算を行うのではなく、MM計算で得られた静電ポテンシャルのトラジェクトリー平均をQM計算に取り入れる手法である。酸化還元体の電子状態を決定する式は、次の自由エネルギー汎関数 $A$ を波動関数 $\Psi$ について最小化することによって得る。

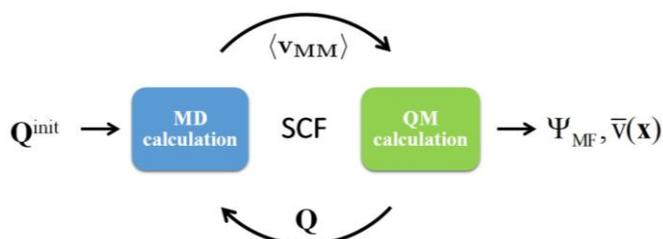
$$A[\mathbf{R}, \Psi] = -\frac{1}{\beta} \ln \int d\mathbf{R}' e^{-\beta[(\Psi|\hat{H}_{QM} + \hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{v}_{MM}|\Psi) + \varepsilon_{MM}]} \\ \left[ \hat{H}_{QM} + \hat{\mathbf{Q}} \cdot \langle \mathbf{v}_{MM} \rangle \right] |\Psi\rangle = \varepsilon_{QM} |\Psi\rangle$$

$\mathbf{R}, \mathbf{R}'$  はそれぞれ溶質, 溶媒原子の座標,

$\langle \mathbf{v}_{MM} \rangle$  は溶質にかかる静電ポテンシャルのトラジェクトリー平均

$\varepsilon_{MM}$  は溶質, 溶媒, 電極から成る系全体のエネルギー,  $\mathbf{Q}$  は溶質の電荷分布

$\mathbf{v}_{MM}$ には鏡像電荷が作り出す静電ポテンシャルも含まれ, 電極の分極による酸化還元体の電子状態変化が記述できる。本手法では, 電気化学セル中の酸化還元体の電子状態およびそれと相互作用する溶媒構造と電極の状態が自己無撞着に決定される。



### 【結果・考察】

1 Mの  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  水溶液に2枚の白金電極を浸した系に2 Vの電位をかけ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の溶媒構造および電子状態を調べた。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  1分子をQM領域とし計算を行った。図1に  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ が負極から7 Åの位置での負極界面のスナップショットを示した。負極界面に近接した水分子は層を形成

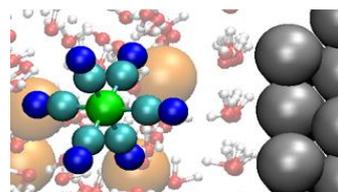


Fig. 1. Snapshot near the negative electrode

しており, 電場を遮蔽している。図2に負極における  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) エネルギーを電極との距離に対して示した。SOMO エネルギーは負極から7 Å付近で極大をとっている。このときバルクの値と比較すると SOMO エネルギーは約  $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  高い。これは負極上の負電荷の影響を強く受け,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ にかかる静電ポテンシャルが低下することで軌道

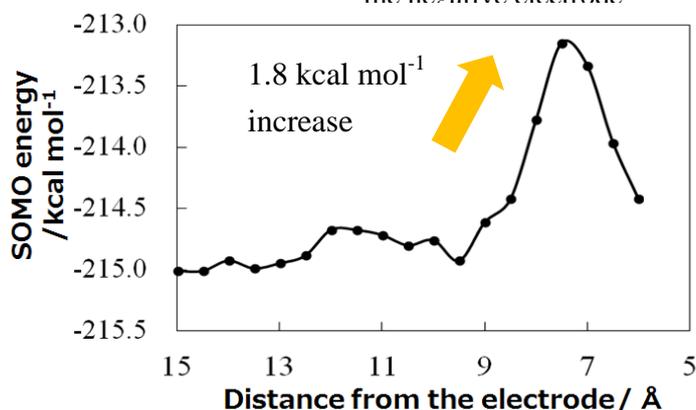


Fig. 2. SOMO energy of the  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

エネルギーが上昇するからである。その後さらに電極に近づき  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の CN 基の1つが水分子の層へと侵入すると鏡像効果が大きくなり, 正電荷をもつ鏡像電荷により静電ポテンシャルが上昇するため, 軌道エネルギーは再び減少する。

### 【参考文献】

- [1] Y. Matsumi, H. Nakano, H. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **681**, 80-85 (2017)
- [2] J. I. Siepmann, M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **102**, 511 (1995).
- [3] T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **129**, 244104 (2008).
- [4] H. Nakano, T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **136**, 134107 (2012).

## 界面活性剤分子集合体の集団運動

<sup>1</sup>名大院工計算セ, <sup>2</sup>名大院工

○吉井範行<sup>1,2</sup>, 岡崎 進<sup>2,1</sup>

### Collective dynamics of surfactant molecular assemblies

○Noriyuki Yoshii<sup>1,2</sup>, Susumu Okazaki<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> Center for Computational Science, Nagoya University, Japan

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Nagoya University, Japan

**【Abstract】** Surfactant molecules in solution form a various molecular assembly such as micelles, hexagonal, and membranes depending on the concentration and temperature. In these structures the surface structure formed by the hydrophilic head groups reflects the microscopic state of the molecular assembly. However, since these surface structures have different curvatures, it is not easy to compare them on the same basis. In this study, in order to analyze the surface density correlation and its fluctuation regardless of the surface curvature difference, we introduce new statistical functions using orthogonal functions relating the shape of the molecular assembly. The surface density correlation function and its time correlation function were obtained from the molecular dynamics calculations. From the dynamic structure factor of membranes, it is found that there is a very slow acoustic mode propagating through the membrane surface.

**【序】** 界面活性剤分子は、濃度や温度に応じて自発的にミセルやヘキサゴナル、膜といった分子集合体構造を溶液中に形成する。これらの構造は、疎水基と水との相互作用による疎水性引力により表面を減少させる力と、親水基同士に働く斥力によって表面を増加させようとする力の拮抗によって生じる表面の曲率にしたがって作り出される。表面構造はこの拮抗を反映したものであり、集合体の状態についての詳細な知見を与えてくれる。しかしながら、個々の構造はそれぞれ異なる表面曲率を有し、従来の構造解析手法ではそれらを同列に比較することは困難であった。本研究では、ミセルには球座標、ヘキサゴナルには円柱座標、膜には平面極座標をそれぞれ用い、個々の座標系に対応する直交関数を用いて分子の集団構造やその揺らぎを表す一連の構造関数を定義する[1,2]。これを用いてミセル、ヘキサゴナル、膜の表面側方向の構造とその揺らぎ、流動性を同列で比較し議論する。さらに、これらの構造関数の X 線や中性子散乱、NMR による測定の可能性についても議論する。

Table 1. A series of density correlation functions for two-dimensional fluids on the spherical surface and three-dimensional fluids.

	球面上の流体	3次元流体
数密度	$\rho(\boldsymbol{\Omega}) = \sum_i^N \delta(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\Omega}_i)$	$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$
	$\rho_n^m(t) = \sum_{i=1}^N Y_n^{*m}(\boldsymbol{\Omega}_i, t)$	$\rho_k(t) = \sum_i^N e^{-k \cdot \mathbf{r}_i(t)}$
静的構造因子	$S_n^m = \frac{4\pi}{N} \langle \rho_n^m \rho_n^{*m} \rangle, \quad S_n = \frac{1}{2n+1} \sum_{m=-n}^n S_n^m$	$S_k = \frac{1}{N} \langle \rho_k \rho_k^* \rangle, \quad S_k = \frac{1}{N_k} \sum_{ k } S_k$
中間散乱関数	$F_n^m(t) = \frac{4\pi}{N} \langle \rho_n^m(t) \rho_n^{*m}(0) \rangle, \quad F_n(t) = \frac{1}{2n+1} \sum_{m=-n}^n F_n^m(t)$	$F_k(t) = \frac{1}{N} \langle \rho_k(t) \rho_k^*(0) \rangle, \quad F_k(t) = \frac{1}{N_k} \sum_{ k } F_k(t)$
動的構造因子	$S_n(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_n(t) e^{i\omega t} dt$	$S(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_k(t) e^{i\omega t} dt$

【方法】ミセル、ヘキサゴナル、膜いずれにおいても、界面活性剤分子の親水基は表面近傍に局在する。そこで、ここでは親水基を対象に表面の構造を解析する。表面における親水基の数密度  $\rho(\mathbf{r})$  を、集合体の表面形状に合わせて、球、円柱、平面極座標の直交関数で展開し、その展開係数の相関から構造関数の表式を得る。ミセルについての一連の構造関数を、通常の3次元流体の構造関数と合わせて Table 1 に示す[1]。

たとえば、球面上の静的構造因子は数密度の球面調和関数表示  $\rho_n^m = \sum_{j=1}^N Y_n^m(\Omega_j)$  を用い

て  $S_n^m = \frac{4\pi}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Y_n^{*m}(\Omega_i) Y_n^m(\Omega_j) \right\rangle$  のように与えられる。また数密度についての時間相関を

取ることによって、中間散乱関数や動的構造因子へと拡張できる。円柱や平面極座標についても、展開に用いる直交関数が異なるものの、同様の考え方で構造関数を定義できる。

【結果と考察】対象分子として SDS を選び、ミセル、ヘキサゴナル、膜それぞれの MD 計算を行った。各構造において SDS の硫黄原子は表面近傍に局在していた。その表面側方向の位置座標を用いてそれぞれの構造についての数密度  $\rho(\mathbf{r})$  を定義し、構造関数を用いて側方向の構造を解析した。ミセルと膜について得られた静的構造因子を Fig.1 に示す。ミセルではブロードなピークであり乱れた表面構造であるのに対し、膜では鋭いピークが生じており、より構造的であることがわかる。さらに動的構造因子については、ミセルではブリルアンピークが見られなかったが、膜では見出され (Fig.2)、膜面内に音響モードが存在することが明らかとなった。分散関係 (Fig.3) から得られた音速は 0.65 m/s と極めて小さな値であり、膜のようなソフトマターの表面における特異な弾性波の存在が初めて明らかとなった。

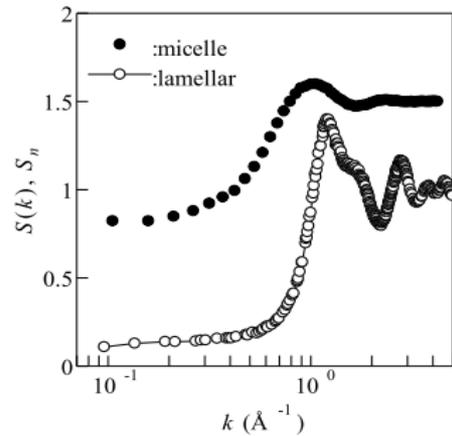


Fig.1. Static structure factor of SDS micelles ( $S_n$ ) and SDS bilayer membranes ( $S(k)$ ).

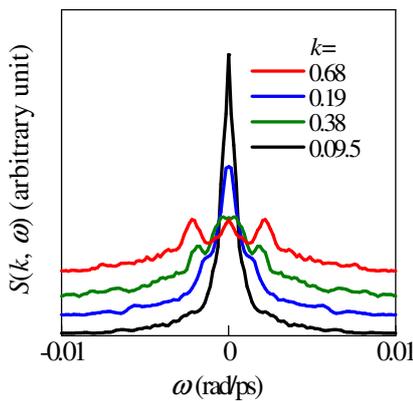


Fig.2. Dynamic structure factor ( $S(k, \omega)$ ) of SDS micelles and bilayer membranes.

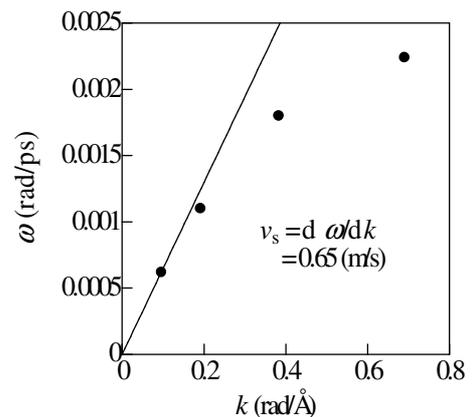


Fig.3. Dispersion relation of SDS bilayer membranes.

### 【参考文献】

- [1] L. Wang, et al., *J.Chem.Phys.* **144**, 034903 (2016).  
 [2] N. Yoshii, et al., *J.Chem.Phys.* **147**, 034906 (2017).

## 和周波発生分光法における三次感受率の効果： 水の分子動力学シミュレーションによる研究

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>ケンブリッジ大, <sup>3</sup>京都大学触媒・電池元素戦略ユニット  
○城塚達也<sup>1</sup>, 平野智倫<sup>1</sup>, Michiel Sprik<sup>2</sup>, 森田明弘<sup>1,3</sup>

### Effect of Third-Order Susceptibility in Sum Frequency Generation Spectroscopy: Molecular Dynamics Study in Liquid Water

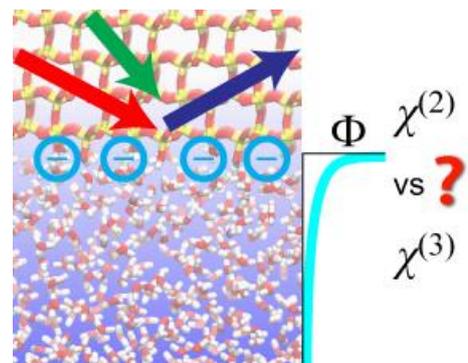
○Tatsuya Joutsuka<sup>1</sup>, Tomonori Hirano<sup>1</sup>, Michiel Sprik<sup>2</sup>, Akihiro Morita<sup>1,3</sup>  
<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tohoku University, Japan  
<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Cambridge, UK  
<sup>3</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** When sum frequency generation (SFG) spectroscopy is applied to charged solid/liquid interfaces, the observed SFG signals include both the second-order and third-order polarizations. The latter is called the  $\chi^{(3)}$  effect, which mainly includes induced molecular orientation by electric fields at charged interfaces. We theoretically evaluate the  $\chi^{(3)}$  effect on the SFG spectroscopy of liquid water using molecular dynamics (MD) simulations. The MD simulations enable us to definitely calculate the  $\chi^{(3)}$  susceptibility as a bulk property, and thereby separating it from the usual  $\chi^{(2)}$  effect shown in the SFG spectra. The calculated results of  $\chi^{(3)}$  for liquid water are fairly consistent with the experimental estimates. The present finding is utilized to analyze the spectral change of SFG at the air/water interface under electric fields and at the charged silica/water interface. The present analysis of the spectral changes allows for distinguishing the intrinsic change of the interface structure and the  $\chi^{(3)}$  effect from bulk liquid.

**【序】** 和周波発生 (SFG) 分光法や第二次高調波発生 (SHG) 分光法は様々な界面構造の詳細を明らかにすることができる。しかし荷電した固液界面では、電荷のつくる電場が液体内部に浸透して、新たな三次の寄与が生じる。これは表面第一層ではなく拡散層からの信号となって、界面選択性にも影響する。二次 ( $\chi^{(2)}$ ) と三次 ( $\chi^{(3)}$ ) の応答を実験的に区別するには必然的に曖昧さが含まれ、これまで理論的にも明らかにされていない。

よって、本研究では水に対する SFG 分光法における三次の感受率  $\chi^{(3)}$  の効果を理論的に調べる。[1] 明確に二次と三次の応答を区別するためバルク水の分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて  $\chi^{(3)}$  を計算し、実験と比較する。更に、得られた  $\chi^{(3)}$  を用いて荷電したシリカ・水界面 (Fig. 1) の SFG スペクトルを解析する。

**【方法】** ここで、バルク水で  $\chi^{(3)}$  を計算する条件を説明する。三次元周期境界条件で 500 個の水分子[2]を用いた。電場強度は  $E_0 = 0.1, 0.3 \text{ V/\AA}$  とした。次に、同じ水モデル 500 個と 2 つのシリカの板を用いて MD シミュレーションを実行した。シリカの構



**Fig. 1.** SFG spectroscopy at a charged silica/water interface.

造は表面のヒドロキシル基以外  $\alpha$ -石英に拘束した。脱プロトン化した表面は4つのプロトンを引き抜いてモデル化し、この負電荷を相殺し水中に電場をかけるため反対側のヒドロキシル基の部分電荷を増加させた。

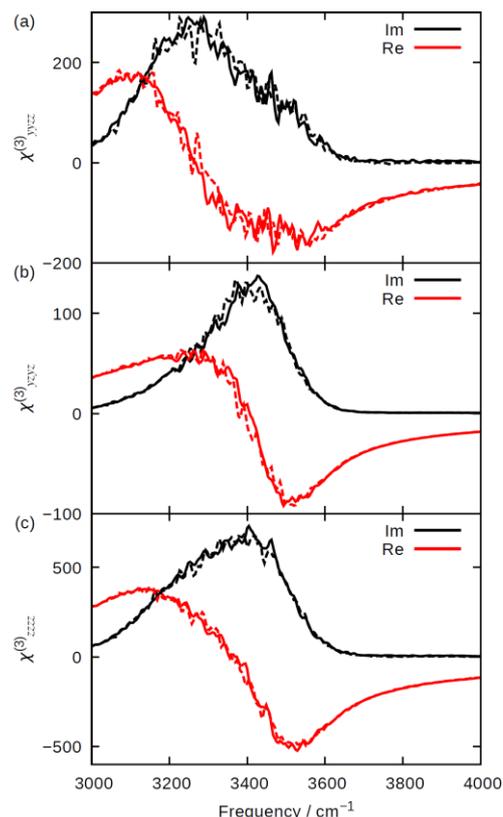
**【結果・考察】** 計算された  $yyz$ ,  $zyz$ ,  $zzz$  分極の  $\chi^{(3)}$  を Fig. 2 に示す。このスペクトルの虚部は  $3250\text{ cm}^{-1}$  付近にピークを持ち  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近に小さなピークが見られる。その線形は IR や Raman スペクトルに似ているが低振動数側が強調されていて、free OH のバンドは見られない。一方、実部は低振動数側で正のピーク高振動数側で負のピークを示す。これらの線形は実部・虚部共に荷電した水界面での実験の見積もり[3]と一致する。

得られたスペクトルを更にシリカ・水界面 (Fig. 1) におけるスペクトル変化に適用する。Fig. 3 は中性と脱プロトン化した界面における計算された SFG スペクトル ( $\text{Im}\chi^{(2)}_{yyz}$ ) を示す。2つのスペクトルはそれぞれ低い pH と高い pH で測定された実験の SFG スペクトル[4]を定性的に再現した。バルク成分を排除し界面における本質的なスペクトルを抽出するため、脱プロトン化したシリカ・水界面における  $\text{Im}[\chi^{(2)}_{yyz} + \chi^{(3)}_{yyz}\Phi]$  をさまざまな深さ方向のカットオフに対して Fig. 4 に示す。このスペクトルは界面から約  $7\text{ \AA}$  で収束し、正のピークは中性の界面 (Fig. 3) と比べると強くなっていることが分かる。

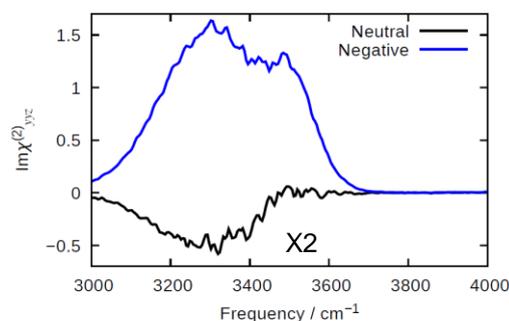
同様の解析で空気・水界面における電場によるスペクトル変化を説明できた[1]ことから、この解析は界面構造の本質的な変化とバルク溶液の  $\chi^{(3)}$  効果を分離するのに強力な手法であると分かった。

### 【参考文献】

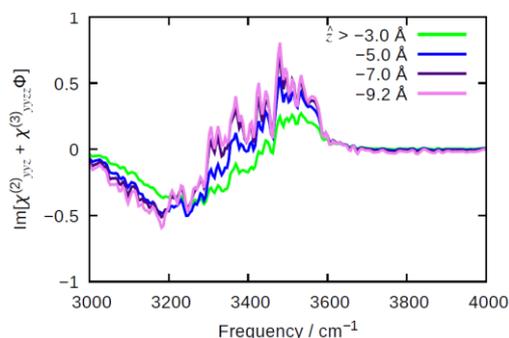
- [1] T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, A. Morita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/C7CP01978E (2017). (PCCP HOT Articles)
- [2] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Chem. Phys.* **131**, 244714 (2009).
- [3] Y.-C. Wen, S. Zha, X. Liu, S. Yang, P. Guo, G. Shi, H. Fang, Y. R. Shen, and C. Tian, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 016101 (2016).
- [4] A. Myalistin, S. Urashima, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Phys. Chem. C* **120**, 9357 (2016).



**Fig. 2.** (a)  $\chi^{(3)}_{yyz}$ , (b)  $\chi^{(3)}_{zyz}$ , (c)  $\chi^{(3)}_{zzz}$  of bulk water. The solid and dashed lines are calculated with  $E_0 = 0.1, 0.3\text{ V/\AA}$ , and the black and red lines denote the imaginary and real parts.



**Fig. 3.**  $\text{Im}\chi^{(2)}_{yyz}$  at neutral and deprotonated (negative side) silica/water interfaces.



**Fig. 4.**  $\text{Im}[\chi^{(2)}_{yyz} + \chi^{(3)}_{yyz}\Phi]$  at the deprotonated silica/water interface.

## Unified assignment of alkyl C-H vibrational spectra of ethanol by molecular dynamics simulations

○ Lin Wang<sup>1,2</sup>, Tatsuya Ishiyama<sup>3</sup>, and Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup> Department of Applied Chemistry, University of Toyama, Japan

### [Introduction]

In the measurement of vibrational spectroscopy, the C-H stretching band of alkyl moieties (2800~3000  $\text{cm}^{-1}$ ) is one of the most widely observed bands to date. It is regarded as a fingerprint to investigate polymers, membranes, proteins, ionic liquids and so on. In order to investigate the details of molecular structure and dynamical processes from vibrational spectroscopies, correct assignment of the spectra is of indispensable importance. However, the C-H band is often troublesome to be interpreted as the overlapping peaks are congested in this region. It is too challenging to fully disentangle the complicated bands solely by experimental means. Reliable theoretical investigation can help extracting the rich spectral information.

In this work, we perform molecular dynamics (MD) simulations to calculate IR, Raman and sum frequency generation (SFG) spectra of ethanol. Although various vibrational spectroscopic studies have been carried out for gas and liquid ethanol, there still remain confusion in assignment of C-H stretching band of ethanol. With the help of MD simulations, it is possible to decouple the overlapping peaks in different ways (Figure 1) and assign each vibrational mode in IR, Raman and SFG spectra on a unified basis. This work will propose a systematic method to decouple overlapping bands and guide to further study of vibrational spectra of large organic molecules.

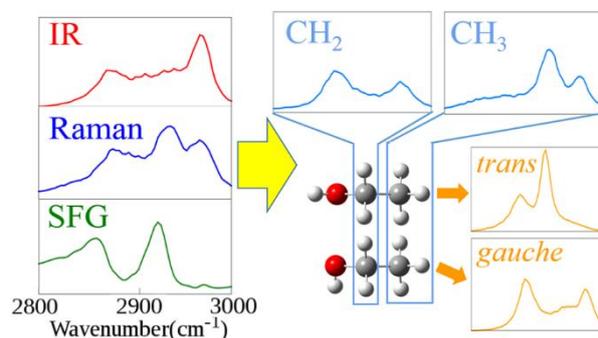


Fig. 1. Decomposing vibrational spectra into contribution from various C-H stretching

### [Model and Method]

In reliable MD simulations of vibrational spectra, molecular modeling is of key importance. The model should be both flexible and polarizable. In this work, the flexible model is described by natural internal coordinates, while polarizable model is described by the charge response kernel (CRK) theory. We extend our modeling to allow for different conformers. The molecular parameters are accurately described for each conformer and are interchangeable by some large amplitude motion(s) in MD simulation.<sup>[1]</sup> The parameters are obtained by quantum mechanical (QM) calculations at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level.

## [Results and Discussion]

First, MD simulations for bulk ethanol liquid were carried out to validate the performance of the presented model. The calculated molecular properties, such as density and heat of vaporization, dipole moment and ratio of different conformer are in good agreement with experimental results.

IR and Raman spectra were also calculated and compared with experimental data. The calculated results show good agreement with experimental data in both ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) and partially deuterated species ( $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). The influence of different conformer was investigated by performing MD simulations with pure *trans* or pure *gauche* ethanol.<sup>[2]</sup> The results (Figure 2) show that pure *trans* and *gauche* spectra provide similar peak positions and intensities with the original  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$  spectra (Panels (a, b)), indicating that the influence of *trans/gauche* conformer on the methyl vibrations at  $\text{C}_\beta$  position is small. On the other hand, the spectra of  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (Panels (c, d)) show clearly different shapes between *trans* and *gauche* conformers. These results indicate that the difference in *trans* and *gauche* conformers has large influence on the methylene vibrations at the  $\text{C}_\alpha$  position.

The surface simulations were carried out to calculate SFG spectra.<sup>[2]</sup> The calculated SFG spectra under different polarization combination show good agreement with experimental data. Through short time correlation analysis,  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  spectra was decomposed into contribution from *trans* and *gauche* conformer (Figure 3). In  $\text{CH}_3$  spectra of Panels (a, b) the line shape of *trans* and *gauche* are quite analogous. In  $\text{CH}_2$  spectra of Panels (c, d), however, *trans* and *gauche* exhibit clear different line shapes. The negative band at  $2963\text{ cm}^{-1}$  (Panel (c)) is attributed to C-H stretching in *gauche* conformer. These results are consistent with IR and Raman assignment.

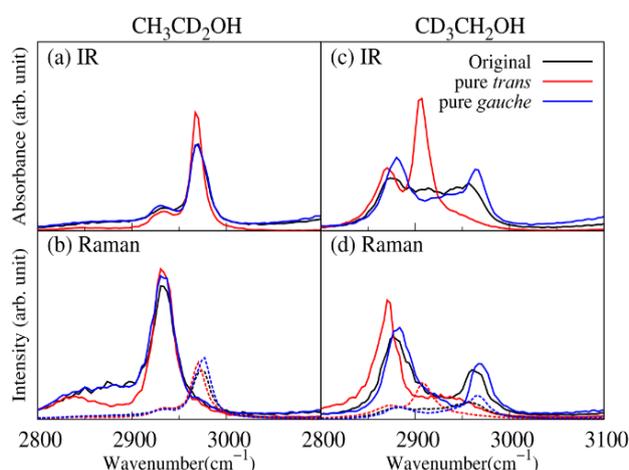


Fig. 2. Calculated IR and Raman spectra of deuterated ethanol with pure *trans* or *gauche* conformer.

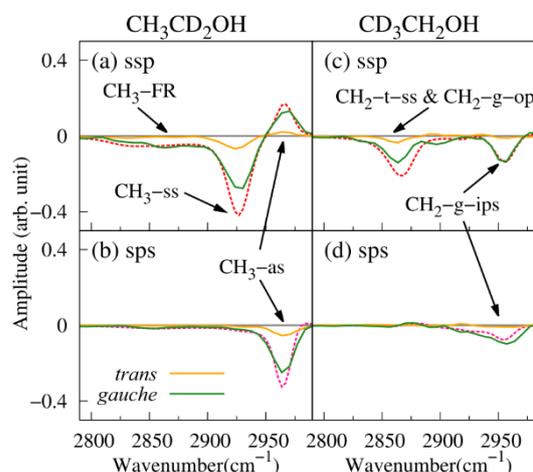


Fig. 3. Decomposed spectra of  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  into the contribution from *trans* and *gauche* conformer

## [References]

- [1] L. Wang, T. Ishiyama, A. Morita. *J. Phys. Chem. A* submitted
- [2] L. Wang, T. Ishiyama, A. Morita. *J. Phys. Chem. A* submitted

## PVDFと溶媒の親和性に関する分子論的研究：全原子分子力学シミュレーションによるPVDF表面と溶媒との接触角計算

<sup>1</sup>先端素材高速開発技術研究組合, <sup>2</sup>名大院工, <sup>3</sup>東レ

○北畑 雅弘<sup>1,2,3</sup>, Taddese Tseden<sup>2</sup>, 岡崎 進<sup>2</sup>

### A molecular dynamics study on the affinity of PVDF and solvent : calculation of contact angle between PVDF surface and solvent using all-atom molecular dynamics simulation

○Masahiro Kitabata<sup>1,2,3</sup>, Tseden Taddese<sup>2</sup>, Susumu Okazaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Research Association of High-Throughput Design and Development for Advanced Functional Materials, Japan*

<sup>2</sup> *Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan*

<sup>3</sup> *Toray industries, Inc. Japan*

**【Abstract】**In order to investigate porous formation mechanism of Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) by non-solvent induced phase separation (NIPS) and in order to understand the wettability of the PVDF membrane surface at a molecular level, contact angle calculations were conducted based on molecular dynamics (MD) simulation. Contact angles of the PVDF surface with water (non-solvent), NMP (solvent), and their mixture solution were obtained, and interfacial free energy between the PVDF surface and (non-)solvent were calculated. PVDF  $\alpha$  (020) surface and water droplet (TIP4P/2005) shown that the contact angle  $\theta_{\infty}$  is 96 degree and the solid-liquid interfacial free energy  $\gamma_{sl}$  is 41 mJ/m<sup>2</sup>. Other droplets and the PVDF amorphous surface will be discussed in our presentation.

**【序】**Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)は、優れた機械強度や化学的安定性、高耐熱性など様々な特性を持つことから産業用途に広く用いられている半結晶性の高分子である。PVDFの重要な用途の一つとして、水処理や膜蒸留、ガス分離に用いられる多孔質分離膜が挙げられる[1]。この多孔質分離膜の代表的な製造方法の一つとして、非溶媒誘起相分離(NIPS)法が知られている。NIPSはポリマー溶液を非溶媒に接触させ、ポリマー溶液中に侵入した非溶媒でポリマーを相分離させることにより多孔質構造を得る手法である。NIPSは分離膜の製造に広く使われているものの、実験的に相分離構造を観察することが難しいことから、細孔メカニズムの詳細は未だ解明されていない。またNIPSによる多孔質構造形成の支配因子の一つとして、高分子・溶媒・非溶媒間の親和性が考えられている。

そこで本研究では、NIPSメカニズムを分子論的に理解するための基礎検討として、親和性を示す物理量の一つである高分子-溶媒界面の自由エネルギーを分子力学(MD)シミュレーションにより明らかにすることとした。具体的には、代表的なNIPS系であるPVDF/NMP(溶媒)/水(非溶媒)系を想定し、PVDF表面と水またはNMPまたはそれらの混合溶液との接触角をMDより求め、後述のYoung's equationよりそれらの界面自由エネルギーを求めることとした。

またMDによるPVDF表面との接触角計算は、NIPSメカニズムの解明の基礎検討という意味だけでなく、PVDF膜の濡れ性に関する研究という側面からも意義深い。水処理膜用途においては耐ファウリング性向上などのために濡れ性の向上が試みら

れ、逆に膜蒸留などの membrane contactor 用途では物質移動性の向上のため濡れ性の低減が試みられている[1]。濡れ性を示す物理量は接触角であり、本研究は PVDF 膜表面の濡れ性を分子論的に理解する一助ともなる。

【方法】PVDF は半結晶性であり、MD で計算可能な大きさでは結晶および非晶表面を同時に扱うことは困難である。そこでまず溶液キャストなど一般的な手法により得られた PVDF フィルムにおいて見られる、代表的な結晶面である  $\alpha$  (020)面[2]上に液滴を接触させる MD シミュレーションを実施した。具体的には Fig.1 に例示した系のように、PVDF  $\alpha$  (020)面に直径  $D=4, 5.5, 7, 10, 13\text{nm}$  の液滴(水、NMP、NMP 水溶液)を接触させた系を作成した。これらの系について平衡化 MD 後、NVT( $T=298\text{K}$ )で 20ns の MD を実施し、Ingebrigtsen- Toxvaerd の方法[3]により液滴の接触角を決定した。得られた接触角と Young's equation を用い、PVDF 表面と液滴間の界面自由エネルギー  $\gamma_{sl}$  を求めた。

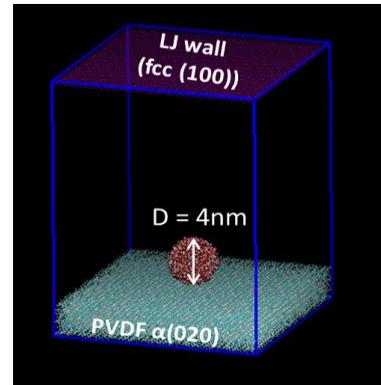


Fig.1 An initial structure of  $D=4\text{nm}$  water droplet on the PVDF crystal surface

【結果・考察】PVDF  $\alpha$  (020)面に直径  $D=4, 5.5, 7, 10, 13\text{nm}$  の水滴(TIP4P/2005)を接触させたときの、接触角計算の結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 は平衡時の液滴の接触面の半径  $r_{dr}$  の逆数に対する接触角  $\theta$  を表しており、水滴が大きくなると接触角も大きくなるのがわかる。つまり  $\theta$  は液滴サイズに依存することがわかる。MD で扱える nm オーダーの微小な液滴のこのような振舞いはよく知られており、微小液滴の接触角  $\theta$  とマクロ液滴の接触角  $\theta_{\infty}$ の間には次の generalized Young's equation が成り立つ。

$$\cos(\theta) = \cos(\theta_{\infty}) - \tau / \gamma_{lv} r_{dr}. \quad (1)$$

ここで  $\tau$  は線張力、 $\gamma_{lv}$  は液滴の気液界面張力を表している。(1)式より Fig. 2 の回帰直線の切片から接触角  $\theta_{\infty}$  を求めることができ、 $\theta_{\infty}=96^{\circ}$  であった。実験値  $85^{\circ}$  と比較するとやや大きな値になった。これは実際の PVDF フィルムが結晶部と非晶部の混合表面であるのに対し、計算では結晶表面のみであるためと考える。また固気および気液界面張力  $\gamma_{sv}$ 、 $\gamma_{lv}$  の文献値 [4] と Young's equation ( $\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos(\theta_{\infty}) + \gamma_{sl}$ ) を用いると  $\gamma_{sl}=41\text{mJ}/\text{m}^2$  となった。なお紙面の都合上、NMP や NMP 水溶液の液滴の接触角や液滴の構造、非晶表面における接触角についての議論は当日行う。

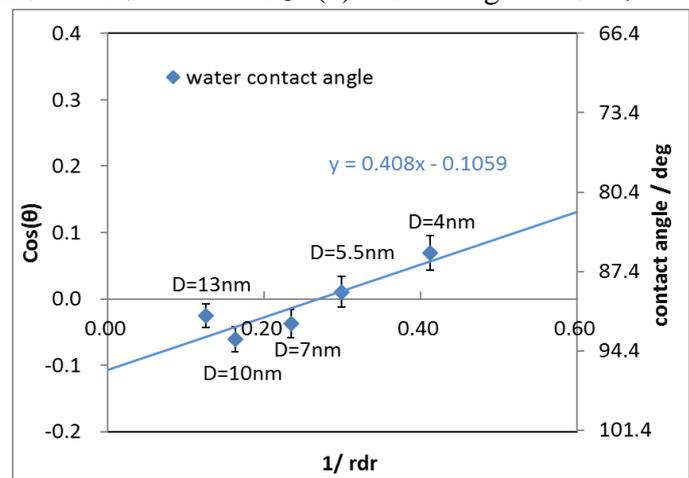


Fig. 2 Size dependence of the contact angle for water droplet on PVDF  $\alpha$  (020) surface

【謝辞】この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (P16010) の結果得られたものです。

#### 【参考文献】

- [1] G. Kang and Y. Cao, *J. Memb. Sci.* **463**, 145 (2014).
- [2] M. Steinhart, et al, *Phys. Rev. Let.* **97**, 027801 (2006).
- [3] T. Ingebrigtsen and S. Toxvaerd, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8518 (2007)
- [4] C. Vega, et al, *J. Chem. Phys.* **126**, 154707 (2007), S. Wu, *J. Poly. Sci. Poly. Symp.* **34**, 1, 19-30 (1971).

1E10

## 液液界面で起こるイオン輸送過程の水和状態に関する研究

( 東北大院・理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>, 豊田中研<sup>3</sup> )

○ Wang Lingjian<sup>1</sup>, 吉川 信明<sup>3</sup>, 森田 明弘<sup>1,2</sup>

### Study of ion hydration status during the transport through liquid-liquid interface

○Lingjian Wang<sup>1</sup>, Nobuaki Kikkawa<sup>3</sup>, Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of science, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup> Toyota Central R&D, Inc.

**【Abstract】** In order to understand the effect of hydration on the ion transport process, we first calculated the distribution of hydrated ion clusters in the bulk oil corresponding to different water concentration states. We then calculated the free energy surface in relation to hydration number of the ion and the distance between transported ion and the interface to gain further knowledge on the hydrated ion cluster stability under different situations. Combining the results from these two researches, we managed to explain the mechanism of the catalytic effect of trace water on ion transport process.

**【Introduction】** Ion transport process through liquid-liquid interfaces plays versatile roles in a number of physical chemical phenomena, but the elementary kinetics and mechanism of it remain largely unknown due to insufficient spatial and temporal resolution from experimental approaches. Molecular dynamics simulation is adopted in this research to unravel the microscopic details of ion transport process. The widely accepted ion transport mechanism includes the formation and break of the water finger, a finger like structure formed by water molecules surrounding transported ion. The hydration number of ion clusters throughout the ion transport process is of particular importance to its free energy nature.

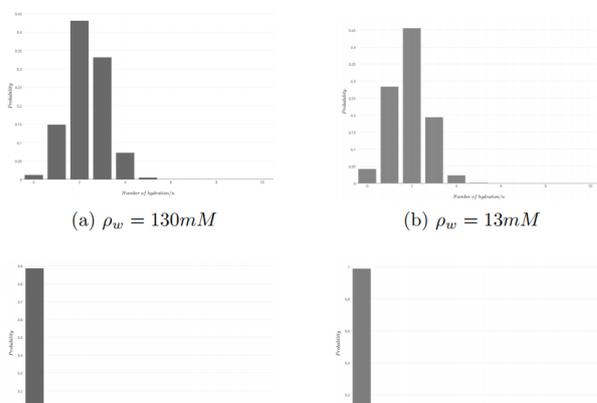
**【Method】** The distribution of cluster with hydration number  $N$  can be calculated from grand canonical distribution as

$$P(N) \propto \frac{e^{-\beta(G^*(N) - N\mu_w)}}{N!\Lambda_N^3}. \quad (1)$$

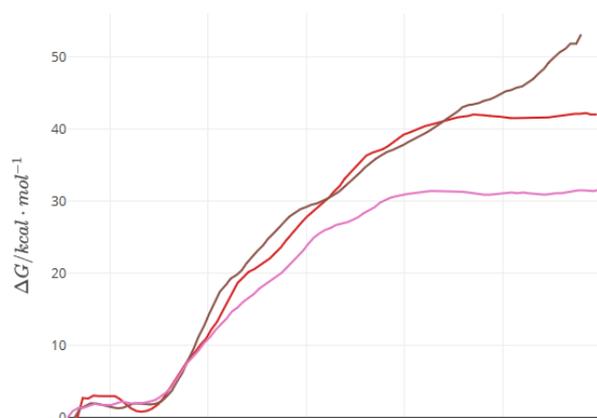
Here,  $\Lambda_N$  is the thermal de Broglie wavelength of the cluster,  $\mu_w$  is the chemical

potential of water in the bulk oil that can be calculated from the concentration of water  $\rho_w$ . The free energy surface in relation to hydration number of the ion and the distance between transported ion and the interface is calculated using Hamiltonian replica exchange method for cluster hydration number ( $N_w$ ) of 0 and 1.

**【Result & Discussion】** The calculated distribution of hydrated ion clusters under different water concentration value is shown in Figure 1. Previous study shows that the average hydration number of the clusters near the interface is much higher<sup>1</sup> than the equilibrated distribution in the bulk oil. Figure 2 shows the 1D free energy curve of the system with clusters' hydration number  $N_w$  is restricted to 0 (red) / 1 (pink), or with intact water finger structure (brown). The line representing the intact water finger structure keeps rising due to the increase of surface tension introduced by prolonged finger structure, while the lines representing clusters with restricted hydration number flattens out from a certain z position. This offers some explanation for previous experimental observation of facilitated ion transfer process by staining oil with water<sup>2</sup>.



**Figure 1.** Distribution of hydrated ion clusters for different  $\rho_w$  in the bulk organic phase



**Figure 2.** Free energy curve for  $N_w=0$  (red) and 1 (pink) and connected water finger (brown)

### 【References】

1. Kikkawa, N., Wang, L. & Morita, A. Microscopic Barrier Mechanism of Ion Transport through Liquid–Liquid Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8022–8025 (2015).
2. Sun, P., Laforge, F. O. & Mirkin, M. V. Role of Trace Amounts of Water in Transfers of Hydrophilic and Hydrophobic Ions to Low-Polarity Organic Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12410–12411 (2007).