

## GPa領域の塩化マグネシウム水溶液中のイオン水和と会合

<sup>1</sup>福岡大理, <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構

○山口敏男<sup>1</sup>, 西野雅晃<sup>1</sup>, 吉田亨次<sup>1</sup>, 服部高典<sup>2</sup>

### Ion hydration and association in aqueous magnesium chloride solution in the GPa range

○Toshio Yamaguchi<sup>1</sup>, Masaaki Nishino<sup>1</sup>, Koji Yoshida<sup>2</sup>, Takanori Hattori<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, Japan

**【Abstract】** The properties of water and aqueous electrolyte solutions undergo significant changes when subjected to extremes of temperature and pressure. The structure properties electrolyte solutions in the GPa range are important in fundamental and applied chemistry since such behaviors seen in the upper mantle of the earth and the boundary of continental plates are crucial for understanding the fluidity of mantle and reaction processes in the earth. In the present study, neutron diffraction measurements of aqueous 2 mol/kg magnesium chloride solution in D<sub>2</sub>O have been performed at 298 K and 1 GPa on a PLANET spectrometer at J-PARC, Tokai. The experimental structure factor was subjected to Empirical Potential Structure Refinement modeling to obtain the partial structure factors, the pair correlation functions, coordination number distributions, and 3D spatial density functions. The structure of ion hydration and association and solvent water with pressure is discussed.

**【序】** 水や電解質水溶液の性質は、高温高压条件では大きな変化を起こす[1,2]。GPa領域の圧力環境は地球の上部マントルや大陸境界付近に存在している。このような環境における電解質水溶液中のイオンの水和、イオン会合および溶媒水の構造を明らかにすることは、地球科学における化学プロセスを分子レベルで明らかにする上で重要である。中性子回折法は、原子が特有の散乱能をもつために、X線では検出が困難な軽元素である水素の位置を正確に決定できる。本研究においては、海水中に含まれる2価陽イオンの内で存在量が多い塩化マグネシウムに注目し、室温、1 GPa下の塩化マグネシウム水溶液中の中性子散乱測定を行い、得られた一次元構造因子を用いて Empirical Potential Structure Refinement (EPSR)計算を行い、部分構造因子、二体相関関数、配位数分布、空間密度関数、配向相関を得た。イオン水和、イオン会合、溶媒水の水素結合の構造を常温常圧と室温1 GPaで比較して圧力効果を考察した。

**【実験方法】** 溶液調製：塩化マグネシウム水溶液は市販の水和物を重水に溶かし、重水と軽水の沸点の差を利用して重水置換して濃厚な重水溶液を調製した。その濃厚重水溶液をグローブボックス内にて重水を加えて2 mol/kgに調製した。

中性子回折実験：茨城県東海村にあるJ-PARCの物質生命科学実験施設(MLF)にあるBL-11のPLANETを使用した[3]。試料溶液は高压セルに入れて常温高压(25°C、1 GPa)で測定した。また、常温常圧(25°C、0.1 MPa)ではバナジウム円筒セルに試料溶液を入れて測定した。絶対強度への規格化のためにバナジウム棒と、バックグランド補正に空セルも測定した。EPSR計算：上記の中性子回折で得られた構造因子や濃度、密度、参照ポテンシャルをEPSRプログラムに入力して計算した。

【結果および考察】 **Mg<sup>2+</sup>イオンの水和:** Mg<sup>2+</sup>イオンは平均6個の水分子が結合した八面体構造をとる。塩化物イオンの水和や溶媒水分子の構造に比べて圧力による大きな変化は見られなかった。この結果は、Mg<sup>2+</sup>イオンの静電場により周りの水分子が強固に水和し、水和殻が発達しているからであると考えられる。水和水分子の双極子モーメントのMg-O結合軸に対する配向角は約16度であり、圧力による変化はほとんどない。

**塩化物イオンの水和:** 塩化物イオンの水和数は、周りの水分子の酸素原子数では常圧  $7.4 \pm 1.1$  であるのに対して、1 GPaでは  $10.7 \pm 1.4$  に増加した。一方、水素原子数では常圧  $5.8 \pm 1.4$  であるのに対して、高圧  $6.7 \pm 1.3$  とあまり増加していない。これは配位している水分子の水素原子が静電的相互作用により近づくためである。一方、酸素原子数の増加は配位している水分子間の空間に圧力によって水分子が押し込まれることによると考えている。塩化物イオン周りの水分子(酸素原子)に対する空間密度関数を Fig.1 に示す。水和水分子のO-D軸がCl-O軸となす角度はいずれの圧力でもほぼ0度であり、Cl...D-O(D)はほぼ直線状の水素結合を形成している。

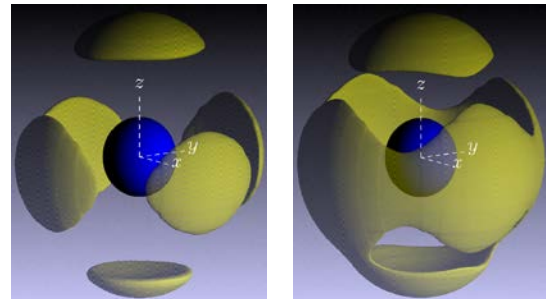


Fig.1 Spatial density functions of the neighboring water molecules (grey) around Cl<sup>-</sup> (black) for an aqueous 2 mol/kg MgCl<sub>2</sub> solution in D<sub>2</sub>O. 0.1 MPa (left) and 1GPa (right).

**溶媒水分子:** 溶媒の水分子の配位数は常圧では  $4.3 \pm 1.3$  であったのに対して、1 GPaでは  $11.4 \pm 1.6$  へ増加した。1 GPaの動径分布関数には約3、6、9 Åにブロードなピークが現れていることから、溶媒水分子は単純液体に近い構造を取ることがわかった。しかしながら、1 GPaでも分子間O-Dの水素結合による1.8 Åのピークが観測されることから、水素結合は残っている(Fig. 2)。

**イオン会合:** Mg<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>の二体相関関数では2.67 Åにピークが見られた。平均会合数は常圧では  $0.6 \pm 0.9$ 、1 GPaでは  $0.2 \pm 0.7$  であった。高圧での平均会合数の減少は塩化物イオンの水和数の増加に対応している。

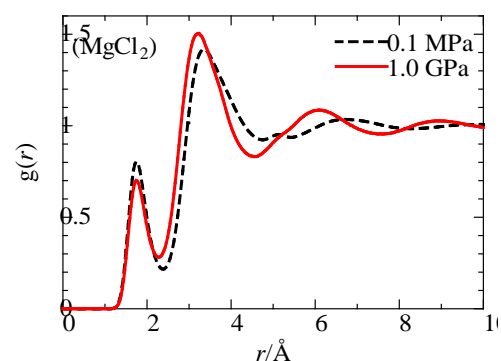


Fig.2 O-D pair correlation functions for an aqueous 2 mol/kg MgCl<sub>2</sub> solution in D<sub>2</sub>O at 1 GPa (solid line) and 0.1 MPa (dashed line).

#### 【参考文献】

- [1] T. Yamaguchi, et al. J. Mol. Liq. 176, 44 (2012).
- [2] L. E. Bove, et al. Phys. Rev. Lett. 111, 185901 (2013).
- [3] T. Hattori, et al. Nuclear Instrum. Meth. A 780, 55 (2015).

## グラフェンの構造や電荷がグラフェン-イオン液体界面の液体構造に与える影響

<sup>1</sup>産総研機能材料, <sup>2</sup>名古屋大院工, <sup>3</sup>工学院大院先進工学,

<sup>4</sup>新潟大院自然科学, <sup>5</sup>横浜国大院工

○都築誠二<sup>1</sup>, 中村壮伸<sup>1</sup>, 森下徹也<sup>1</sup>, 篠田渉<sup>2</sup>, 関志朗<sup>3</sup>, 梅林泰宏<sup>4</sup>,  
上野和英<sup>5</sup>, 獨古薫<sup>5</sup>, 渡邊正義<sup>5</sup>

### Effects of structure and charges of graphene on the liquid structure of graphene-ionic liquid interface

○Seiji Tsuzuki,<sup>\*1</sup> Takenobu Nakamura,<sup>1</sup> Tetsuya Morishita,<sup>1</sup> Wataru Shinoda,<sup>2</sup> Shiro Seki,<sup>3</sup>  
Yasuhiro Umebayashi,<sup>4</sup> Kazuhide Ueno,<sup>5</sup> Kaoru Dokko,<sup>5</sup> Masayoshi Watanabe<sup>5</sup>

<sup>1</sup> *Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan*

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

<sup>3</sup> *Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering, School of Advanced Engineering, Kogakuin University, Japan*

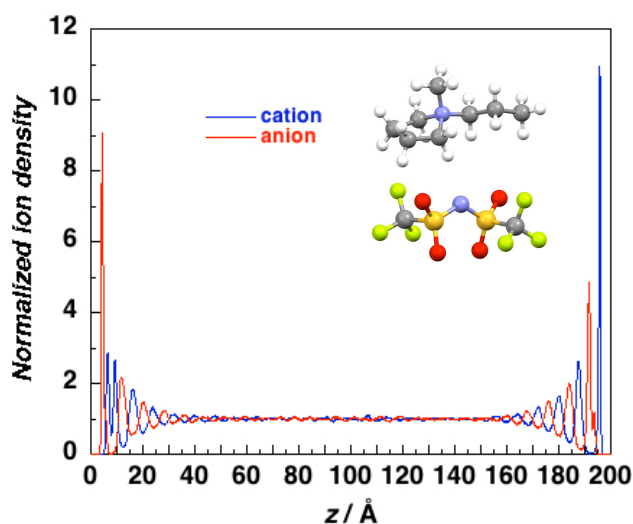
<sup>4</sup> *Graduate School of Science and Technology Niigata University, Japan*

<sup>5</sup> *Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University, Japan*

**【Abstract】** The effects of the charges on graphene and the structure of graphene on the structure of ionic liquids composed of cyclic quaternary ammonium and anions at the graphene interface were studied by molecular dynamics simulations. Although the magnitude of the charges on the graphene has large effects on the distribution of the ions at the interface, the range of the charge-ordering structure from the graphene does not largely depend on the magnitude of the charges. On the other hand, the range of charge-ordering structure depends strongly on the anions of ionic liquids. In addition, the range of charge-ordering structure on the negatively charged graphene is larger than that on the positively charged graphene.

**【序】** 電極界面のイオン液体の液体構造はイオン液体電解液を用いた二次電池、キャパシター等の電子デバイスの性能と密接に関連しているが、電極界面のイオン液体の分子レベルの詳細な構造は十分に解明されていない。そこで、古典分子動力学計算を用い、グラフェンに電荷を置いた場合にグラフェン近傍で生じる charge-ordering 構造に電荷の大きさやアニオンの種類が与える影響を検討したのでその結果を報告する。

**【方法】** 分子動力学計算には LAMMPS プログラムとイオン液体



**Fig. 1.** Normalized ion density profile of [pmpyro][TFSA] between charged ( $Q_e = \pm 0.02 e$ )

用の OPLS 力場<sup>[1]</sup>を用いた。約 200 Å 間隔のグラフェンシートの間には 165-217 イオン対からなる [pmpyro][TFSA], [pmpyro][FSA], [pmpyro][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] イオン液体を置き、バルクのイオン液体の密度に対応する定積定温条件 (603 K) で 40 ns のシミュレーションを行った。

**【結果・考察】** 分子動力学シミュレーションから得られたイオン液体中のイオンの重心の密度分布を図 1-3 に示す。これらの計算では一方のグラフェンの炭素原子に 0.02 e の電荷を、もう一方のグラフェンの炭素原子に -0.02e の電荷を置いている。アニオンの選択は charge-ordering 構造が生成する範囲に大きな影響を与える。[TFSA] アニオンでは電荷を置いたグラフェンから約 40 Å の範囲に charge-ordering 構造が生じる (図 1)。一方、[FSA], [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] アニオンの場合は charge-ordering がさらに遠距離まで生じる。また、これらのアニオンでは、正電荷を置いたグラフェンよりも負電荷を置いたグラフェンの界面でより長距離まで charge-ordering 構造が生成している。[pmpyro][FSA] イオン液体では、正電荷を置いたグラフェンから約 80 Å まで charge-ordering が生じているが、負電荷を置いたグラフェンでは約 100 Å 付近まで charge-ordering が生じている。図 4 にグラフェンの炭素原子に置く電荷をそれぞれ 0.01e, -0.01e にした場合の [pmpyro][TFSA] イオン液体中のイオンの重心の密度分布を示す。電荷が小さいと密度分布の変化は小さくなるが、charge-ordering の生じる範囲はあまり変化しない。また、グラフェンの配向を変えた場合のシミュレーションも行ったが、イオンの分布には大きな変化は見られなかった。

**【参考文献】** [1] S. Tsuzuki, W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 10641-10649.

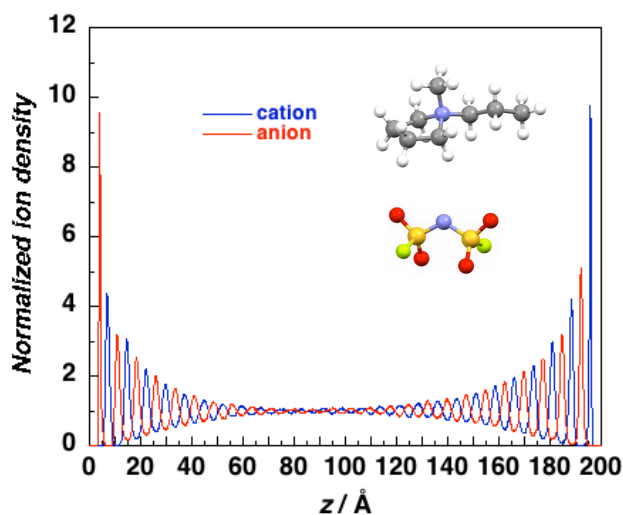


Fig. 2. Normalized ion density profile of [pmpyro][FSA] between charged ( $Q_e = \pm 0.02 e$ ) graphenes.

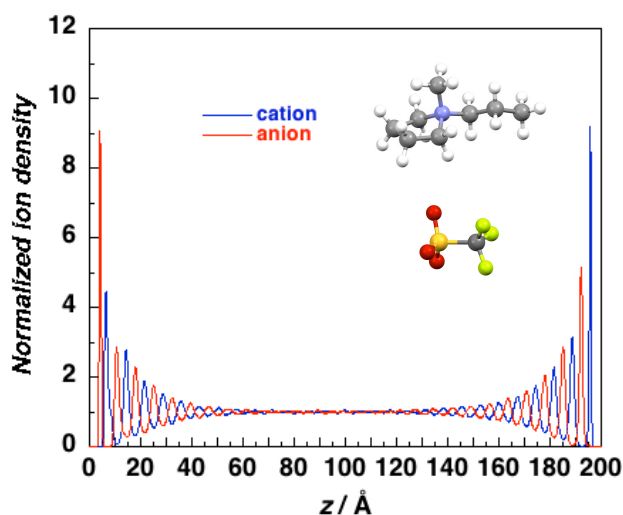


Fig. 3. Normalized ion density profile of [pmpyro][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] between charged ( $Q_e = \pm 0.02 e$ ) graphenes.

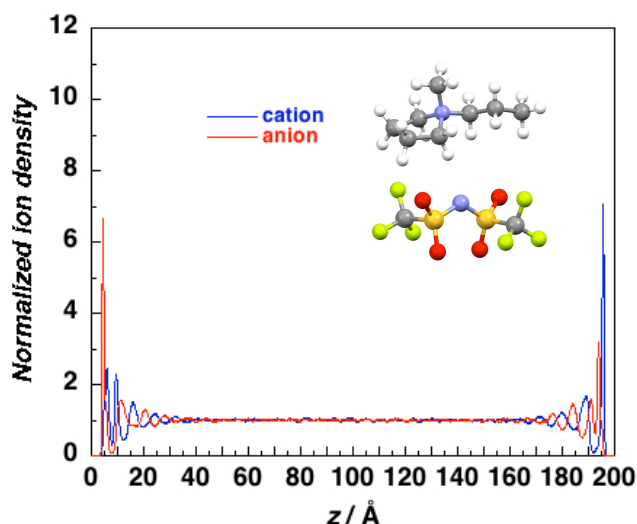


Fig. 4. Normalized ion density profile of [pmpyro][TFSA] between charged ( $Q_e = \pm 0.01 e$ ) graphenes.

## X線回折で観測される水和アクチンの動的転移

<sup>1</sup>福岡大理, <sup>2</sup>JASRI/SPring-8

○吉田亨次<sup>1</sup>, 山口敏男<sup>1</sup>, 内山裕士<sup>2</sup>, 筒井智嗣<sup>2</sup>

### Dynamic transition of hydrated actin filament investigated by X-ray scattering

○Koji Yoshida<sup>1</sup>, Toshio Yamaguchi<sup>1</sup>, Hiroshi Uchiyama<sup>2</sup>, Satoshi Tsutsui<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Research and Utilization Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo, 679-5198, Japan

**【Abstract】** Structure and dynamical properties of the hydrated actin filament (F-actin) were revealed by X-ray diffraction and inelastic X-ray scattering (IXS) in a temperature range of 180 – 298 K, respectively. The peaks in the radial distribution function of the hydrated F-actin were assigned by MD simulation for F-actin in water. Although hydration water of F-actin does not freeze, the tetrahedral-like structure of hydration water becomes enhanced with decreasing temperature, which is similar to the results of many hydrated proteins. By measuring the IXS spectra of hydrated F-actin, the intensity and the energy of the collective excitation were investigated as a function of temperature. The phonon energy softening and phonon population enhancement took place only at room temperature as found for hydrated lysozyme, which could be related to the conformational flexibility of the protein regarding the intraprotein short-time collective vibrational motions.

**【序】** タンパク質の動的転移とはタンパク質の原子運動において約 230 K 以上で非調和性が生じ、振動運動の振幅が増大する現象である。この現象は水和タンパク質でのみ観測され、乾燥タンパク質では見られないことからタンパク質の運動や機能に対する水の役割との関連から興味深い現象である。タンパク質の動的転移はピコ秒程度の単一粒子運動で観測されたが、フェムト秒程度の集団ダイナミクスでも観測されている [1]。タンパク質の動的転移は多くの球状タンパク質で観測されているが、多量体タンパク質を対象にした研究は少ない。本研究ではアクチンフィラメント(F-アクチン)を対象にし、X線非弾性散乱により集団ダイナミクスの動的転移を調べた。また、水和構造との関連を議論するために、水和 F-アクチンの X線回折も測定した。

**【実験方法】** ウサギ筋肉アセトンパウダーより抽出・精製した F-アクチンペレットを乾燥させ、乾燥 F-アクチン粉末を得た。そして、水の飽和蒸気圧下で放置することにより水和 F-アクチンを得た。水和率（乾燥 F-アクチン 1 g に対する水のグラム量）は 0.4 である。乾燥ならびに水和 F-アクチン粉末試料について、イメージングプレート X線回折装置（リガク）で X線散乱を測定した。動径分布関数法を本試料に適用することにより、298 K から 170 K の温度範囲で水和アクチンの動径分布関数を得た。得られた値には水と水と F-アクチン分子からの散乱の両方が寄与しているため、MD シミュレーションにより、動径分布関数の帰属を行い、水分子同士ならびに F-アクチン-水分子間の水素結合に関する情報を得た。

高分解能 X線非弾性散乱測定は BL35XU(SPring-8)で実施した。測定した波数ベクトル  $Q$  の範囲は 2 - 16 nm<sup>-1</sup> である。エネルギーの範囲は ±30 meV で 2 から 3 回の掃引を繰り返した。測定温度は 298 K から 180 K までである。セルは単結晶サファイアを用いた。同一試料では個々のスキャンにおけるスペクトルの有意の変化はなく、X線

照射による試料の損傷の可能性は少ないと考えられる。PMMA アクリル樹脂からの散乱も測定し、装置の分解能関数とした。

【結果および考察】乾燥ならびに水和状態の F-アクチンの動径分布関数を Fig. 1 に示した。乾燥 F-アクチンの動径分布関数では、0.15 nm、0.24 nm、0.5 nm の位置にピークが見られた。0.5 nm のピークは F-アクチンの 2 次構造に相当する。水和状態では 0.32 nm のショルダーが見られ、0.4 nm と 0.5 nm の位置にピークが見られた。MD 計算の結果から、0.32 nm のショルダーは F-アクチンの O, N 原子と水和水分子の相互作用で、0.4 nm のピークは F-アクチンの C 原子と水和水分子の相互作用であることが明らかになった。また、0.5 nm のピークは F-アクチン O, N 原子と水和水第 2 配位圏あるいは水分子の第 2 配位圏等に相当する。これらのピークは温度が低下するに従い、鋭くなり、F-アクチンの水和構造が低温で強化されていることがわかった。しかし、氷形成による Bragg ピークが観測されず、水和水は不凍水であることが明らかになった。

水和状態の F-アクチン粉末の IXS スペクトル  $S(Q, \omega)$  の解析には以下の Damped Harmonic Oscillator (DHO) モデルを使用した。

$$S(Q, \omega) = \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \left[ \frac{A_0}{\pi} \frac{\Gamma_0}{\Gamma_0^2 + \omega^2} + \frac{A_Q}{\pi \hbar/k_B T} \frac{4\omega\Gamma_Q \sqrt{\Omega_Q^2 - \Gamma_Q^2}}{(\omega^2 - \Omega_Q^2)^2 + 4\omega^2\Gamma_Q^2} \right]$$

$A_0$  と  $\Gamma_0$  は中心のローレンツ関数の強度と半値半幅で、 $A_Q$ ,  $\Omega_Q$ ,  $\Gamma_Q$  はそれぞれ DHO 成分の強度、励起エネルギー、半値半幅である。

Fig. 2 に DHO 強度の  $Q$  依存性を示した。298 K においてのみ、 $Q \sim 7 \text{ nm}^{-1}$  以下において DHO 強度が大きくなった。これはリゾチームなどで見られる phonon population の増大(生理学的温度で水和タンパク質の振動運動が増大すること)と同一の現象である[3]。DHO 強度の増加は小さな  $Q$  の領域において見られることから、水和水分子の集団運動が関与していることが示唆された。

### 【参考文献】

- [1] W. Doster, et al., Nature 337, 754-756 (1989).
- [2] K. Yoshida, et al., J. Chem. Phys. 133, 134501-1-7 (2010).
- [3] Z. Wang, et al., J. Phys. Chem. B 117, 1186-1195 (2013).

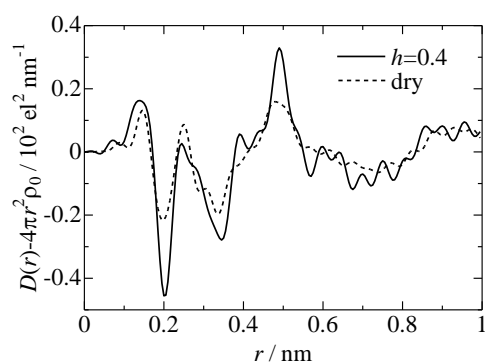


Fig. 1. Radial distribution functions for dry and hydrated F-actin ( $h=0.4$ ) at 298 K.

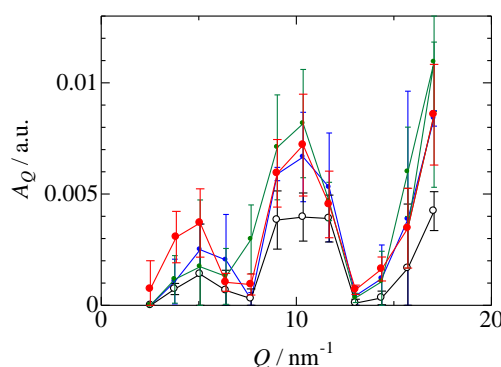


Fig. 2.  $Q$  dependence of DHO intensities for hydrated F-actin. Red, filled, open, and blue circles indicate the values at 298 K, 260 K, 220 K, and 180 K, respectively.

## メチレン基は常に疎水的に振る舞うのか？

<sup>1</sup>千葉工大, <sup>2</sup>立命館大・生命

○澁田諭<sup>1</sup>, 今村比呂志<sup>2</sup>

## Is a Methylene Group Always Hydrophobic?

○Satoshi Shibuta<sup>1</sup> and Hiroshi Imamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chiba Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, College of Life Sciences, Ritsumeikan University, Japan

**【Abstract】** Hydrocarbons including a methylene group have been widely believed to be a hydrophobic block which induces depletion of water around it. The present study raises the question; is a methylene group always hydrophobic? While the methylene group depletes solvation waters in most cases, here we report a notable exception: hydration was promoted by the methylene group in 2-alkyne, where the triple bonded carbons that reduce hydration water act as a stronger hydrophobic group. Therefore, in this case, the methylene group should be called “hydrophilic” because it actually recovers the hydration water when placed next to more hydrophobic groups.

**【序】** メチレン基 (-CH<sub>2</sub>-) を含む炭化水素は、一般的に疎水性部位として考えられており、その周囲の水分子は、バルク水よりも欠乏する (Chandler, *Nature*, 437, 640, 2005). Figure 1 に疎水性として働くメチレン基周辺の水の分子分布の模式図を示す. しかし、メチレン基は、常に疎水的に振る舞うのだろうか？

本研究では、この例外となるアルキン水溶液中のメチレン基の親水的な挙動について、部分モル体積 (Shibuta and Imamura, *J. Phys. Chem. B*, 122, 2985, 2018) とその解析から明らかにする. アルキンは分子内に三重結合を有する炭化水素であり、水への溶解度がアルコールやベンゼンなどと比べて非常に低い (IUPAC-NIST Solubility Database). 我々はアルキン中の三重結合の位置及び炭素数が異なる 8 種類のアルキンについて密度測定を行い、過剰粒子数  $N_{\text{hyd}}^{\text{ex}}$  を決定した. 過剰粒子数は、バルク水に溶質 1 分子が溶解した時、溶質周辺で何個の水分子が変化 (増加/欠乏) したのかを表す物理量である (Figure 1 の場合、8 水分子の欠乏:  $N_{\text{hyd}}^{\text{ex}} = -8$ ). この過剰粒子数とメチレン基の数の関係性を評価することで、メチレン基による水分子の増加/欠乏から疎水性を議論することができる.

**【実験・解析】** アルキン水溶液の密度測定は、常温常圧下 (25 °C, 1 atm) で行った. 実験対象とした溶質は、炭素数が 5 から 7 までの 1-, 2-, 3-アルキンの 8 種類である. 溶解度が低いため、実験は低濃度領域で行った. 得られた密度から無限希釈時の部分モル体積を決定した. その値を基にバルク水を基準とした水和分子の過剰粒子数を解析した. またアルキン水溶液の比較対象として、既に無限希釈時の部分モル体積が報告されている親水性溶質の水溶液系 (Hydrophilic compound) についても過剰粒子数を決定した.

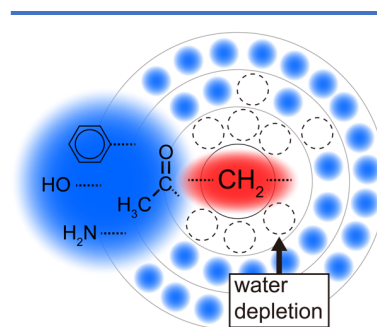


Figure 1. Schematic illustration for water distribution near -CH<sub>2</sub>- which acts as a hydrophobic group.

**【結果】** Figure 2 に、アルキンと親水性溶質周囲の水分子の過剰粒子数 (excess particle number,  $N_{\text{hyd}}^{\text{ex}}$ ) とメチレン基の数の関係性を示した. すべてのアルキン水溶液中で過剰粒子数が負の値を示しており, 水分子がバルク水に比べて欠乏している. またメチレン基の数依存性に注目すると 1-, 3-アルキンの水溶液では, メチレン基付加によって, 過剰粒子数が減少している. つまりメチレン基付加前より付加後の方が, 水分子がより欠乏しており, メチレン基が疎水性として働いている. しかし 2-alkyne 水溶液の場合, メチレン基の付加によって過剰粒子数が増加している. すなわち, メチレン基が溶質周囲の水和分子数の増加に関与していることを示している.

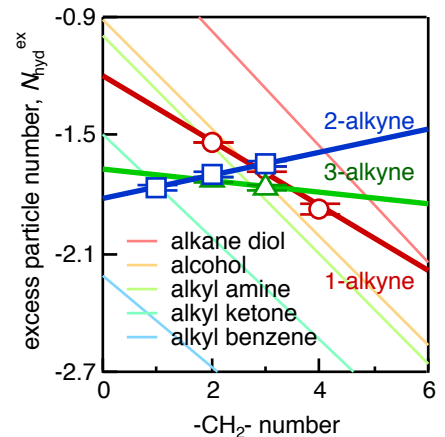


Figure 2. Excess particle number for alkynes and hydrophilic compounds.

**【考察】** メチレン基による溶質周囲の水和数の変化は, Figure 2 内の直線の傾きに対応している. しかし, 同じメチレン基が付加されたにも関わらず, 傾きに溶質依存性がある. これは各溶質中の官能基 (アルキンの場合: 三重結合炭素) が, 水分子に対して異なる水環境を構築していることを示している. その水環境の中に官能基よりも疎水性の強いメチレン基が付加されることで, 水分子の欠乏はより促進する (負の傾き). 逆に官能基の疎水性が, 付加されるメチレン基よりも強い場合, メチレン基は欠乏を阻害し, 水分子の数を増加させる (正の傾き). ここでは官能基が作り出す水環境にメチレン基がどのように作用するのかを議論し, 親水性溶質に対するアルキン水溶液の特異性について言及する.

Figure 2 の傾きに注目すると, アルキン水溶液の傾きは, いずれの親水性溶質よりも小さい. これは親水性溶質に比べ, メチレン基付加に伴うアルキン周囲の水環境変化が小さいことを示している. 溶解度においてアルキンの疎水性は他の物質よりも強く, 非常に水分子が欠乏した状態である. そこにメチレン基を付加させた場合, メチレン基の疎水性の影響を受ける水分子の数は, 親水性溶質周囲の水分子数よりも少ない. したがってアルキン水溶液では, 変化量が小さくなり, 逆に親水性溶質ではメチレン基による欠乏効果が顕著に現れている.

本研究で最も特徴的な結果は, 2-アルキンの正の傾きである. 既に示したように, その正の傾きは溶質内の官能基とメチレン基の相対的な疎水性によって説明される. 2-アルキンの官能基 (三重結合炭素) がメチレン基よりも強い疎水性を有することで, 本研究の水溶液系の中で最も水分子が欠乏する. そのような環境下において疎水性の低いメチレン基は, 他の溶質のように水分子を欠乏させることができず, 三重結合炭素の疎水性を阻害する. 結果的に 2-アルキン水溶液では, メチレン基によって水分子の数が增加する. 本知見は, メチレン基が近くの官能基 (環境因子) に依存して, 一般的に認識されている水分子の欠乏 (Figure 3A) とは逆に, 親水的に振る舞う (Figure 3B) ことを示している.

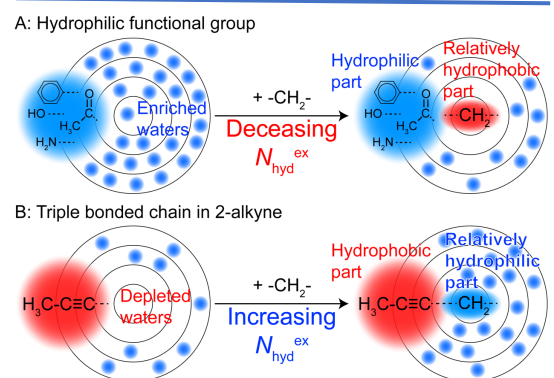


Figure 3. Schematic illustration of decreasing and increasing  $N_{\text{hyd}}^{\text{ex}}$  caused by addition of a  $-\text{CH}_2-$  in (A) hydrophilic compounds and (B) 2-alkyne.



## 有効フラグメントポテンシャル-分子動力学計算による 溶液物性の第一原理的予測可能性

<sup>1</sup>お茶大院人間文化創成科学, <sup>2</sup>JST ACT-I, <sup>3</sup>お茶大基幹研究院, <sup>4</sup>JST さきがけ  
○黒木菜保子<sup>1,2</sup>, 森寛敏<sup>3,4</sup>

### Applicability of *ab initio* effective fragment potential- molecular dynamics simulation for predicting liquids property

○Nahoko Kuroki<sup>1,2</sup>, Hirotohi Mori<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,  
Ochanomizu University, Japan

<sup>2</sup> Advanced Information and Communication Technology for Innovation  
Japan Science and Technology, Japan

<sup>3</sup> Faculty of Core Research, Ochanomizu University, Japan

<sup>4</sup> Precursory Research for Embryonic Science and Technology programs  
Japan Science and Technology, Japan

**【Abstract】** Effective fragment potential version 2 - molecular dynamics (EFP2-MD) simulations, where the EFP2 is a polarizable force field based on *ab initio* electronic structure calculations were applied to predict static and dynamic liquid properties of compressed liquid NH<sub>3</sub>. In the EFP2 theory, intermolecular interaction components, *i.e.* electrostatic, exchange repulsion, polarization, dispersion, and charge transfer interactions are evaluated using *ab initio* formulae defined by multi-pole expansion and localized molecular orbitals. In other words, no force fields training is required, which is mandatory for applying classical MD simulation to reproduce liquids properties. Analyzing temperature dependency of radial distribution function, auto-correlation functions of velocity and reorientation, and self-diffusion constant, it was clarified that the *ab initio* EFP2 force field has capability to describe compressed liquids' properties at least in a semi-quantitative accuracy with enough low computational cost. EFP2-MD is promising for predicting physicochemical properties of novel functional compressed liquids including super critical fluid phase.

**【序】** 分子間相互作用に関する知見は、物質のマクロな性質の説明や、機能開発に不可欠である。例えば、臨界温度・圧力を超えた状態にあり、通常の気体・液体とは異なる性質を示す超臨界流体は、その特徴的な物性により分離抽出溶媒や反応場として利用されている。機能性液体材料の動的特性を評価する一つの指針に、自己拡散係数がある。[1] しかし、古典分子動力学 (MD) 計算に用いられる古典力場は、温度・濃度などを限定した特定の系に対してその物理化学的性質を再現するように予めパラメライズすることが必須であるため、高圧・高温条件下で新奇液体物性を記述するのに必ずしも最適であるとは限らない。一方、Car-Parrinello MD や FMO-MD などの第一原理 MD は、長時間シミュレーションが必須な動的性質を探索するには計算コストがかかってしまう。これまでに我々は、第一原理計算に基づく可分極力場：有効フラグメントポテンシャル-分子動力学 (EFP2-MD) 計算によるイオン液体の溶液構造予測および水・メタノール混合溶媒の過剰熱力学物性予測が可能であることを示してきた。[2,3] 本研究では、高圧条件下での液体アンモニアに対して、EFP2-MD を適用し、その汎用可能性 (MD 計算の精度と効率の両立可能性) を評価した。

**【計算方法】** 有効フラグメントポテンシャル (EFP2) とは、量子化学計算を用いて第一原理的に決定することができる可分極力場である。[4,5] 各分子の電子状態は、分子固定近似の下、多極子展開点と局在化軌道間の相互作用として表現される。これにより量子化学計算と同程度の精度を保ちつつ、分子間相互作用を古典 MD に準ずる速度で高速に計算することができる。

本研究では、aug-cc-pVTZ 基底関数でアンモニアの EFP2 力場を作成し、EFP2-MD を行なった。500 分子から構成される基本セルに、三次元周期境界条件を適用した。相互作用カットオフを 10 Å, タイムステップを 1 fs に設定し、NPT アンサンブル (P = 500 bar, T = 203, 243, 323, 373, 423, 473, 700 K) 適用下で 800 ps に亘る平衡化を行った。次いで 1 ns のサンプリングを行ない、解析対象とした。

**【結果・考察】** まず、150 ps の統計平均により得られた動径分布関数とその時のスナップショットおよび第一水和圏の配位数を図 1 に示した。図 1 より、低温では第二水和圏までのピークがはっきりと観測され、水素結合相互作用を持つ液体構造を示すことが分かる。一方、温度上昇に従って第一ピークはなだらかになり、配位数が減少する様子が見られた。これは、温度上昇により、アンモニアの臨界定数 (臨界温度 405 K, 臨界圧力 113 bar) を超え、超臨界流体となったことから自然に説明される。

次に、1 ns のシミュレーションから、平均二乗変位に基づくアインシュタインの関係式を用いて拡散係数を求めた。先行研究 [6] と結果を比較し、図 2 に示した。

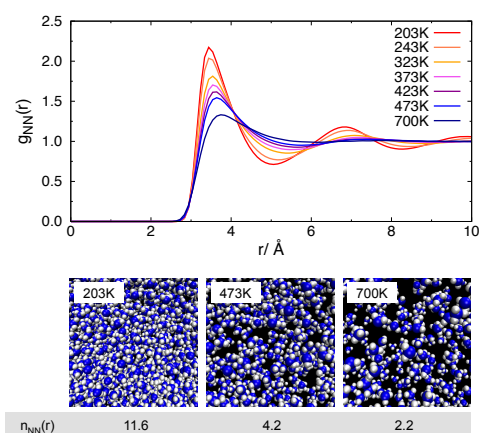
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$$

図 2 より EFP2-MD により定性的に高圧条件下でのアンモニアの拡散係数を予測可能であることが示された。[7] EFP2 力場の作成に必要なのは小分子の波動関数のみであり、パラメトライズを必要としない。EFP2-MD は、イオン液体・混合溶媒物性の第一原理的予測に利用できることが分かっていたが、本研究により、測定に大規模な実験を必要とする高圧条件下の溶媒の物性予測にも適用可能であることが分かった。

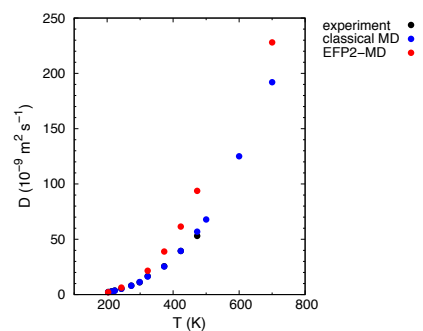
### 【参考文献】

[1] E. Hendriks, *et al.*, *Eng. Chem. Res.* **49**, 11131 (2010)., [2] N. Kuroki, and H. Mori, *Chem. Lett.* **45**, 1009 (2016)., [3] N. Kuroki, and H. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **694**, 82 (2018)., [4] P.N. Day, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **105**, 1968 (1996)., [5] M.S. Gordon, *et al.*, *Chem. Rev.* **112**, 632 (2012)., [6] E.A. Orabi, *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2035 (2013)., [7] N. Kuroki, and H. Mori., submitted.

**【謝辞】** 本研究は JST ACT-I (JPMJPR16UB), さきがけ (JPMJPR16NC) および科研費 (挑戦的萌芽研究 16K13928, 特別研究員奨励費 18J11490) の支援により実施された。また、計算の一部には分子科学研究所計算科学研究センターの計算資源を使わせて頂いた。



**Fig. 1** Temperature dependency of the N-N radial distribution functions and coordination numbers of the first solvation shell in the 2.0-5.0 Å region. The snapshots below depict the structural difference at 203, 473 and 700 K.



**Fig. 2** Dependency of self-diffusion constant of NH<sub>3</sub> on the temperature.

## 電場変調赤外分光法で観る逆ミセル中の水の外部電場応答： 閉じ込め効果とイオンの影響

<sup>1</sup>関学大院理工

○戸田尚吾<sup>1</sup>, 重藤真介<sup>1</sup>

### Responses to an External Electric Field of Water Confined in Reverse Micelles Observed with IR Electroabsorption Spectroscopy: Confinement Effects and Influences of Ions

○Shogo Toda<sup>1</sup>, Shinsuke Shigeto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, Japan

**【Abstract】** Biological water confined in a nanometer space plays important roles in biology. It is often exposed to electric fields generated by charges of surrounding biomolecules. The electric field effects on confined water are thus essential to understand biological phenomena such as water transport across cell membranes and protein hydration. In this study, we employ IR electroabsorption spectroscopy to observe the responses to an externally applied electric field, of water ( $D_2O$ ) confined in reverse micelles (RMs), a model system for nanoconfinement. The observed  $\Delta A$  spectra of water in anionic and nonionic RMs show that the responses of water molecules that exist in the central part of RMs differ considerably from those in the vicinity of the surfactants, suggesting that those water species have distinctly different vibrational properties from each other due to confinement effects rather than the presence of ions. In contrast, the results indicate that the sodium ion, which is the counter ion of the anionic surfactant, does affect the confined water through suppression of field-induced reorientation.

**【序】** 生体分子の水和水や電極表面に存在する水はナノメートルサイズの制限された空間の中で、イオンや電極が形成する局所的な電場にさらされている。このような環境における水の物性や機能を分子レベルで理解するためには、制限空間中の水が電場存在下でどのように振る舞うかを明らかにすることが重要である。本研究では、制限空間モデルの一種である逆ミセルの内部に閉じ込めた水分子を対象とし、外部電場に対する応答を赤外吸光度の変化として分子特異的かつ高感度に観測することで、ナノ制限空間中の水が示す特異な水素結合構造や電場に対する挙動を明らかにすることを目的とした。

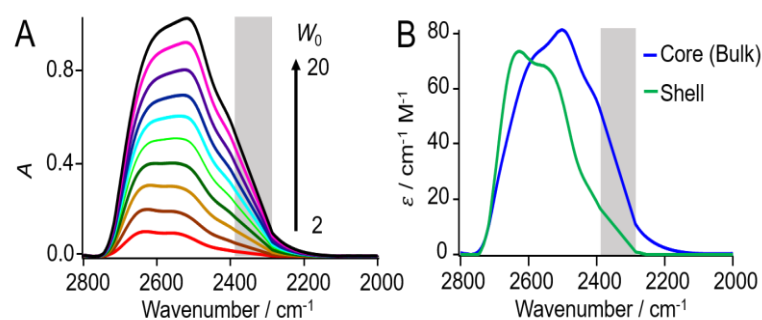
**【実験】** 陰イオン性界面活性剤であるエーロゾル OT (AOT) をイソオクタンに溶解させ、 $[AOT] = 70 \text{ mM}$  の溶液を調製した。この溶液に水 ( $D_2O$ ) を加え、水と界面活性剤の濃度比  $W_0 (= [Water] / [Surfactant])$  が 10 となる AOT 逆ミセル溶液を調製した。界面活性剤の種類、とくにイオンの存在の影響を調べるため、非イオン性界面活性剤の Igepal CO-520 (Igepal) に対しても同様の手法で、 $D_2O/Igepal/n$ -ヘキサソル-シクロヘキサソル (1:1 w/w) の Igepal 逆ミセル溶液を調製した。なお、 $[Igepal] = 0.1 \text{ M}$ ,  $W_0 = 7$  とし、2 種類の逆ミセル試料における水の濃度及び内水相 (water pool) の大きさがほぼ一致する条件を実現した<sup>[1]</sup>。各試料に対して、当研究室で構築した電場変調赤外分光装置<sup>[2]</sup>を用いて、外部電場 (25 kHz の正弦波,  $F = 4.4 \text{ MV/m}$ ) 印加による OD 伸縮振動領域 ( $2200\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ ) の赤外吸収差 ( $\Delta A$ ) スペクトルを観測した。

**【結果・考察】** AOT 逆ミセルに対する FTIR スペクトルの  $W_0$  依存性を Fig. 1A に示す。 $W_0$  が増加するにつれて、 $D_2O$  の OD 伸縮振動バンドが低波数側に広がる様子が観測された。これまでの逆ミセルの研究では、逆ミセル内部の水が、中心付近に存在する水 (core water) と界面活性剤のヘッドグループ近傍に存在する水 (shell water) から構成されるという“core-shell”モデルがよく用いられている<sup>[1,3]</sup>。そこで Fig. 1A のスペクトルも近似的にこれら 2 成分から構成されると仮定し、非負行列因子分解 (NMF) によるバンド分離を行った。得られた core, shell water のスペクトル (Fig.1B) には、微視的環境の違いを反映して顕著な形状の違いが見られた。

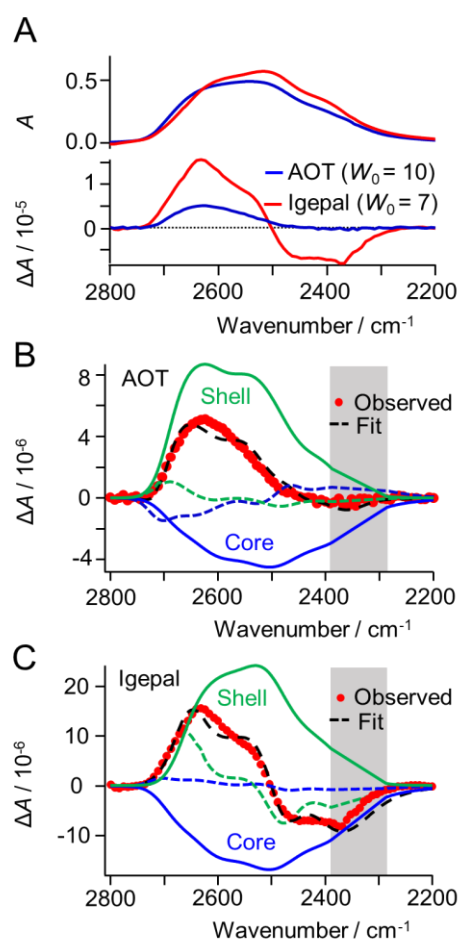
Figure 2A に AOT (青) 及び Igepal (赤) 逆ミセル中の  $D_2O$  の FTIR スペクトル (上段) 及び  $\Delta A$  スペクトル (下段) を示す。AOT 逆ミセルの  $\Delta A$  スペクトルは、Fig. 1B に示した core, shell water のスペクトルの 0 次及び 1 次微分の線形結合 (Fig. 2B, 黒点線) でうまく再現できた。Igepal 逆ミセルに対しても同様のフィッティング解析を行った結果 (Fig. 2C) を AOT 逆ミセルの結果 (Fig. 2B) と比較すると、どちらの場合も 0 次微分形の  $\Delta A$  信号は core water と shell water とで符号が異なる。0 次微分形の  $\Delta A$  信号は主に電場による分子の配向変化に由来しており、 $1 - 3\cos^2\eta$  (ただし  $\eta$  は永久双極子モーメントと遷移双極子モーメントのなす角) に比例する。この式から、 $\eta = 54.7^\circ$  を境に  $\Delta A$  信号の符号が変わることがわかる。したがって、Fig. 2B, C の結果は、core water と shell water では OD 伸縮振動の実効的な遷移双極子モーメントが異なることを示唆している。イオン性と非イオン性の 2 種類の逆ミセルが同じ傾向を示していることから、この違いは電荷の影響ではなく閉じ込め効果に由来すると結論できる。また、AOT 逆ミセルに比べて Igepal 逆ミセルの  $\Delta A$  信号強度が有意に小さいという結果 (Fig. 2A 下段) が得られたが、これは  $Na^+$  に水和する水分子の配向変化の抑制が原因である可能性が考えられる。

### 【参考文献】

- [1] D. E. Moilanen *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14311 (2007).  
 [2] S. Toda and S. Shigeto, *J. Phys. Chem. B* **121**, 5573 (2017).  
 [3] I. R. Piletic *et al.* *J. Phys. Chem. A* **110**, 4985 (2006).



**Fig. 1.** (A)  $W_0$ -dependent FTIR spectra ( $W_0 = 2-20$  at intervals of 2) for  $D_2O$  in AOT RMs and (B) intrinsic spectra of core (blue) and shell (green) water derived from a NMF analysis. The gray area is affected by the artifacts due to  $CO_2$  and was eliminated from the NMF analysis.



**Fig. 2.** (A) FTIR (upper panel) and  $\Delta A$  (lower panel) spectra of  $D_2O$  in AOT (blue) and Igepal (red) RMs. (B, C)  $\Delta A$  spectra (red filled circles) of  $D_2O$  in AOT (B) and Igepal (C) RMs and best fits (black dashed lines) with a linear combination of zeroth- (solid lines) and first-derivative (dotted lines) components of core (blue) and shell water (green).

## 塩素系有機溶媒中の メタノール-ピリジン水素結合会合体の水素結合エネルギー

<sup>1</sup>熊本高専, <sup>2</sup>城西大理, <sup>3</sup>関学理工

○二見能資<sup>1</sup>, 尾崎裕<sup>2</sup>, 尾崎幸洋<sup>3</sup>

### Hydrogen bonding energy of methanol - pyridine hydrogen bonding complex in chlorinated organic solvents

○Yoshisuke Futami<sup>1</sup>, Yasushi Ozaki<sup>2</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Biological and Chemical Systems Engineering, NIT, Kumamoto College, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Josai University, Japan

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University, Japan

#### 【Abstract】

Near-infrared / infrared absorption spectra of methanol monomer and methanol-pyridine hydrogen bonding complex in chlorinated organic solvent were measured. Then, the temperature dependence of the absorption intensity of the OH stretching vibration of the monomer and the complex was investigated. The standard enthalpy of formation  $\Delta H$  of the complex was estimated by the temperature dependence of the equilibrium constant of the monomer and the complex. The  $\Delta H$  values in the chlorinated organic solvents were all similar to each other.

#### 【序】

OH伸縮振動の振動数は分子間相互作用を鋭敏に反映させる。特に水素結合形成では、水素結合の強度と低波数に相関があることが知られている。一方、溶媒に溶解した際にも振動数が変化することが知られている。我々は、塩素系有機溶媒に溶解したメタノール単量体のOH伸縮振動の振動数の変化が、主に溶媒による誘電場の作用で説明できることを報告してきた[1,2]。溶媒の違いによる振動数の変化は、メタノール-ピリジン水素結合会合体などの水素結合形成したOH基のOH伸縮振動の振動数でも観測された。この振動数シフトの主な作用が、溶媒による水素結合強度の変化であるかどうかは不明である。そこで、この水素結合形成したOH基のOH伸縮振動の振動数と水素結合強度の関係を実験によって調べた。本発表では、メタノール-ピリジン水素結合会合体の水素結合形成したOH基のOH伸縮振動について報告する。

#### 【実験】

塩素系有機溶媒 (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl など) 中にメタノールとピリジンを溶解してメタノール-ピリジン会合体を溶液中に生成した。そして、様々な温度のこの溶液の近赤外/赤外吸収スペクトルを測定した。スペクトルの測定には、分散型 UV-Vis-NIR 分光光度計 (島津製作所製 UV-3600) を用いた。溶液セルには石英製セル (セル長 10 mm) を用いた。溶液の温度は、280 K から 330 K の間で変化させた。溶液の温度の調整には、電子冷熱式恒温セルホルダ (島津製作所製 TCC-240A) を用いた。測定結果から単量体と会合体の割合の平衡定数  $K$  の温度依存を調べ、van't Hoff の式から標準生成エンタルピー  $\Delta H$  として水素結合エネルギーと見積もった。

## 【結果・考察】

Fig.1 に  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶媒中と  $\text{CCl}_4$  溶媒中に生成したメタノール単量体とメタノール-ピリジン水素結合会合体の OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを比較して示した. 溶媒によって単量体と水素結合会合体の OH 伸縮振動の振動数と吸収強度は異なる. 単量体に比べて水素結合会合体の方が, 溶媒の違いによる振動数の差が大きい. この振動数シフトの大きさの違いから単量体と会合体では, 振動数シフトの主な要因は異なると考えられる. 単量体と異なる要因の一つとして, 水素結合強度の変化を検討した.

Fig.2 に  $\text{CCl}_4$  溶媒中に生成したメタノール単量体とメタノール-ピリジン水素結合会合体の OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルの温度依存性を示した. 溶媒の温度の上昇に応じて, 単量体の吸収強度は増加し, 水素結合会合体の吸収強度は減少した. 同様の吸収強度の変化は, OH 伸縮振動の第一倍音に関して確認された. この吸収強度の変化から, それぞれの溶液温度での単量体と会合体の平衡定数  $K$  を見積った.

Fig.3 に赤外吸収強度から見積もった平衡定数  $K$  と温度の逆数  $1/T$  の関係を示した. この図から, 平衡定数  $K$  は温度の逆数  $1/T$  と比例関係にあることが分かる. このプロットの傾きから標準生成エンタルピー  $\Delta H$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) として水素結合エネルギーを見積った. その結果, 見積もられた水素結合エネルギーはいずれの溶液でも約  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった.

メタノール-ピリジン水素結合会合体の水素結合エネルギーに対する塩素系有機溶媒の作用の違いは小さい. 会合体の OH 伸縮振動の振動数シフトは, 単量体の OH 伸縮振動の振動数シフトと同様に, 主に溶媒の誘電場の作用であると考えられる.

## 【参考文献】

- [1] Y. Futami, Y. Ozaki and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5580 (2016).
- [2] Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Hamada, M. J. Wojcik, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **115**(7), 1194-1198 (2011).

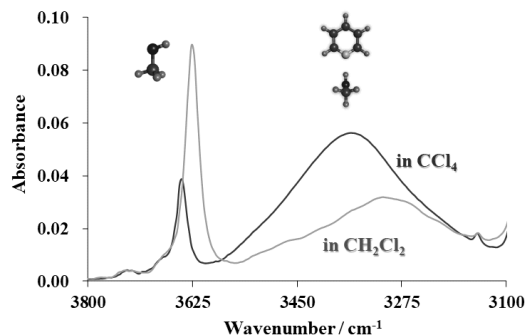


Fig. 1. Comparison of infrared absorption spectra of methanol--pyridine complex in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and in  $\text{CCl}_4$ .

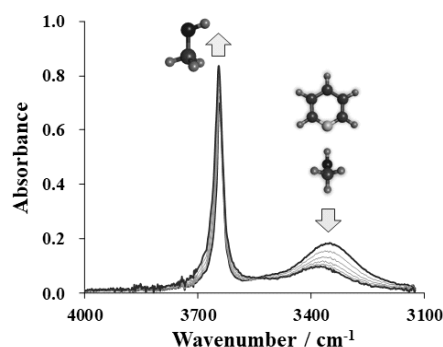


Fig. 2. Temperature dependence of infrared spectra of methanol and methanol--pyridine complex in  $\text{CCl}_4$ .

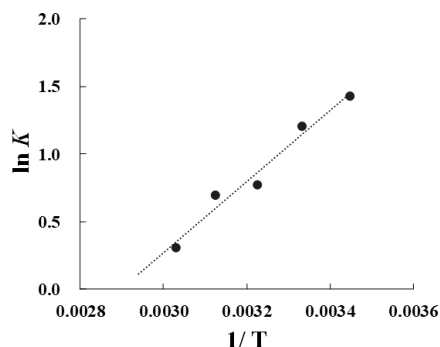


Fig. 3. van't Hoff plot in  $\text{CCl}_4$ .

## 低振動数ラマン分光を用いたマイクロ流路内の溶液温度の決定

<sup>1</sup>青学大・理工, <sup>2</sup>JSTさきがけ

○岡島 元<sup>1,2</sup>

### Determination of solvent temperature in a micro fluidic device by low-frequency Raman spectroscopy

○Hajime Okajima<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

<sup>2</sup> PRESTO, JST, Japan

**【Abstract】** Micro fluidic devices recently attract much attention as  $\mu\text{m}$ -scale flow reactors for fine chemical synthesis. Temperature of reaction fluid, which is important for precise chemical reactions, is believed to be completely controlled by the micro devices. However, such thermal control is hard to be confirmed experimentally, because temperature detection of small sized fluid is almost impossible. Recently, spectroscopic determination of water temperature was demonstrated by using anti-Stokes/Stokes low-frequency Raman spectroscopy<sup>[1]</sup>. This optical method enables temperature measurement under a microscope and is applicable to even water in a small capillary tube<sup>[2]</sup>. In the present study, I applied this method to examine temperature distribution of water inside a cooled/heated glass reactor with a 100- $\mu\text{m}$  depth channel. Thanks to a confocal setup, temperature of micro water flow can be measured separately from that of the reactor media. The thermal control of water flow in the device, which depends on the flow rate, is successfully observed.

**【序】** マイクロ流路は  $\mu\text{m}$  スケールの反応場であり、精密化学合成のためのフロー型反応デバイスとして注目を集めている。内液の温度を精密に制御できることがマイクロ流路の特長の一つであるが、その温度制御が適切に行われているかを実験的に確認することは難しい。近年、ラマンスペクトルのストークス・アンチストークス成分の強度を厳密に補正することで<sup>[1]</sup>、高い正確性で水の温度を決定できることが示され、毛細管中の微小体積の過冷却水の温度・スペクトル分析に応用された<sup>[2]</sup>。本研究では、この手法を用いてマイクロ流路中の水の温度測定の性能を評価した。

**【実験】** 測定した流路の模式図を Fig. 1 に示す。石英ガラス製、深さ 100  $\mu\text{m}$ 、幅 500  $\mu\text{m}$  の S 字型流路に対して、ヒーター (75  $^{\circ}\text{C}$ ) とペルチェ素子 (15  $^{\circ}\text{C}$ ) とで温度勾配をつけ、蒸留水を一定速度で流した。Fig. 1 の丸印で示した箇所 (黒丸が流路の媒質を、赤丸・青丸それぞれが加熱・冷却方向に流れる内液を表す) で、633 nm 励起の低振動数共焦点顕微ラマン分光計を用いて測定した。この装置は 10 倍の対物レンズを用いた共焦点光学系であり、横方向に $\sim 2 \mu\text{m}$ 、光軸方向に $\sim 50 \mu\text{m}$  の空間分解能を持つことで、マイクロ流路内部と周囲の媒質とを区別して測定できる。これまでに、Y 字型マイクロ流路内の物質分布を定量観測することに本装置を利用してきた<sup>[3]</sup>。また、2 枚の体積グレーティングフィルター (BNF, OptiGrate) により $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  までの低振動数領域をストークス・アンチストークス両側同時に測定することが可能である。測定時間は各点 5 分 (流路媒質は 30 分) とした。強度をハロゲンランプ (HCA-CE, Kaiser) で補正したのち、次式にて解析した。

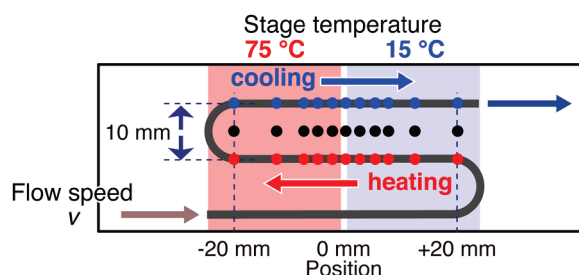
$$\frac{I_{\text{AntiStokes}}}{I_{\text{Stokes}}} \left[ \frac{\nu_0 + \Delta\nu}{\nu_0 - \Delta\nu} \right]^{-3} = \exp \left[ -\frac{h\Delta\nu}{k_B T} \right] \quad [1].$$

式の左辺はストークス・アンチストークス強度比に振動数因子をかけたもの、右辺はボルツマン因子であり、 $T$ は振動の熱分布温度（ラマン温度）である。

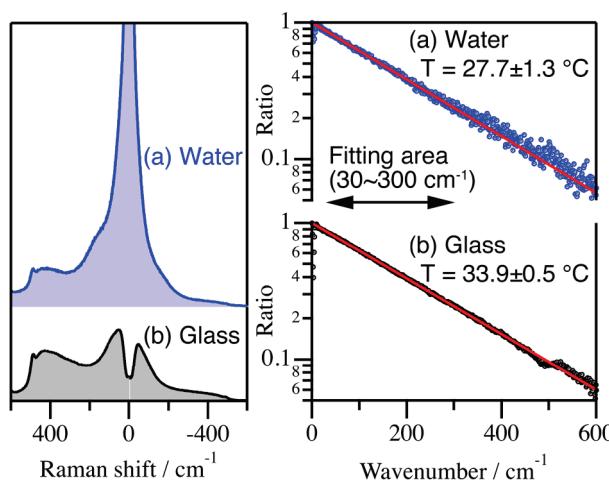
【結果・考察】室温（26 °C）での流路の測定結果を Fig. 2 に示す。流路内の水と媒質のガラスからは、どちらも  $500 \text{ cm}^{-1}$  以下にラマンバンドが観測される（左図）。強度比と振動数因子の積（式[1]左辺）をラマンシフト  $\Delta\nu$  に対してプロットすることで、指数関数減少が確認できた（右図）。これらのプロットの  $30\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  の波数領域から傾きを算出して温度に換算したところ、 $1 \text{ }^\circ\text{C}$  程度の正確性でラマン温度が決定できることが分かった。この結果により、先行研究<sup>[1]</sup>の方法で、水だけでなくガラスの温度も定量できる可能性が示された。実温度（26 °C）からの相違はハロゲンランプによる強度補正の系統誤差と考えられる。以降の結果では、室温でラマン温度と実温度とが一致するように補正したものを示す。

Fig. 3 に、流路内の水とガラスのラマン温度の分布を示す。ヒーター・ペルチェ素子によって流路媒質に  $15\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$  の温度勾配が生じることを確認した（黒線）。流速を 40, 20, 2 mm/s と変えて測定したところ、流速の増加に伴って水とガラスに温度差が生じる。例えば、流速  $40 \text{ mm/s}$  での流路中央（位置 0 mm）での温度は媒質と水とで  $2\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$  異なっており、水が加熱側に流れるか冷却側に流れるかでも異なる。一方で、流速  $2 \text{ mm/s}$  では、全ての温度は一致する。これらの結果は、流速を上げて滞留時間が減少することにより、ガラス媒質と内液の熱交換が十分に行われなくなり、内液温度が流路温度に追従できなくなることを示している。以上のように、ラマン分光法を用いた温度計測によって、マイクロ流路の温度制御を *in situ* かつ実験的に検証できることを確認した。

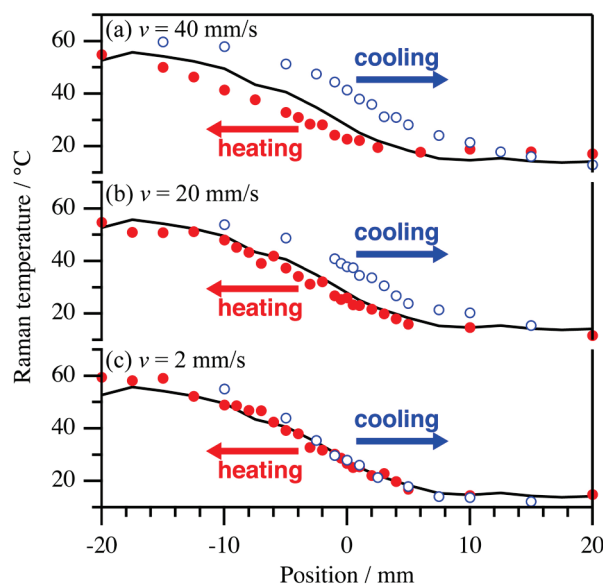
【参考文献】 [1] H. Okajima and H. Hamaguchi, *J. Raman Spectrosc.* **46**, 1140 (2015). [2] H. Okajima, M. Ando, and H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 991 (2018). [3] 岡島, 山田, 望月, 坂本, 第 11 回分子科学討論会, 2P019 (2017).



**Fig. 1.** Schematic illustration of the micro-reactor used in this study. The S-shaped channel with  $100\text{-}\mu\text{m}$  depth was periodically heated and cooled by a heater and a Peltier stage, which were set at  $75$  and  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. Sampling points of the temperature measurements are indicated by solid circles (red circles; temperature measurement for heated fluid, blue circles; cooled fluid, black circles; reactor media).



**Fig. 2.** (Left) anti-Stokes/Stokes low-frequency Raman spectra of (a) water in the micro channel and (b) quartz glass of the reactor. (Right) semi-log plots of anti-Stokes/Stokes ratios multiplied by the frequency factor to Raman shifts for (a) water and (b) glass together with their exponential fittings (red lines).



**Fig. 3.** Raman temperatures of water in the micro channel (circles) and those of the reactor media glass (black solid lines) at flow rates of (a) 40, (b) 20 and (c) 2 mm/s. Red solid circles and blue open ones indicate temperatures of heated and cooled flow, respectively.



## 水素結合形成した水のラマンスペクトル強度生成メカニズムの 電子密度変化に関わる理論的解析

<sup>1</sup>静岡大・工

○伊藤広伸<sup>1</sup>, 鳥居肇<sup>1</sup>

### Theoretical analysis on the electron density variations in the intensity generation mechanisms of the Raman spectrum of hydrogen-bonded water

○Hironobu Ito<sup>1</sup>, Hajime Torii<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry and Biochemical Engineering,  
Faculty of Engineering, Shizuoka University, Japan

**【Abstract】** The molecular dipole moment is enhanced upon formation of hydrogen bonds because of the polarization by the surrounding molecules, and this effect is involved in the intensity generation mechanisms of the infrared absorption spectrum and the Raman spectrum. It is known that the intermolecular charge flux (modulation of the extent of intermolecular transfer of electron density by molecular motion) significantly contributes to the intensity generation mechanisms of the infrared absorption spectrum of liquid water<sup>[1]</sup>. However, with regard to the intensity generation mechanisms of the Raman spectrum, the relative contributions of the intermolecular charge flux and the intermolecular electrostatic interaction have not yet been clarified. In this work, we calculate the electron density variations in water clusters caused by applying an external electrical field, and elucidate the intensity generation mechanisms of the Raman spectrum by analyzing the relation between the polarizability and the behavior of electrons in hydrogen-bonded water systems.

**【序】** 分子の分極は水素結合の形成により大きく変化し、赤外及びラマンスペクトルの強度生成メカニズムに大きく関わっている。液体水における赤外吸収スペクトルについては、分子間の静電相互作用の効果による双極子の変化だけではなく、分子間で電子密度が移動することによる分子間電荷フラックスの効果による双極子の変化が大きく寄与することが分かっている<sup>[1]</sup>。しかしながら、ラマンスペクトルの強度生成メカニズムについて、分子間の静電相互作用と分子間電荷フラックスの効果による分極率の変化の相対的な大きさは明らかではない。本研究において我々は、水クラスター系を対象に、外部電場を印加することによる電子密度変化から水素結合形成した水の分極率と電子の振舞いの関連性の解析を行い、ラマンスペクトルの強度生成メカニズムを明らかにする。

**【方法 (理論)】** 運動座標  $\xi$  に対する分極率微分  $\partial\Pi^{(el)}/\partial\xi$  はラマンスペクトル強度に直接関与する物理量であり、過去の知見をもとに次のように展開することができる<sup>[2]</sup>。

$$\partial\Pi^{(el)}/\partial\xi = -e \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \partial(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi) / \partial\mathbf{E}^{(ext)} \quad (1)$$

ここで  $\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi$  は座標  $\mathbf{r}$  における  $\xi$  に対する電子密度微分であり、外部電場を印加したことによる変化量を計算することによって、分極率微分と電子の振舞いを関連づけることができる。式(1)には孤立分子系(分子  $m$ )における変化量、周囲の分子との静電相互作用による変化量、分子間電荷フラックスによって生じた変化量が含まれているため、次式のようにして分子間電荷フラックスによる電子密度変化を算出した。

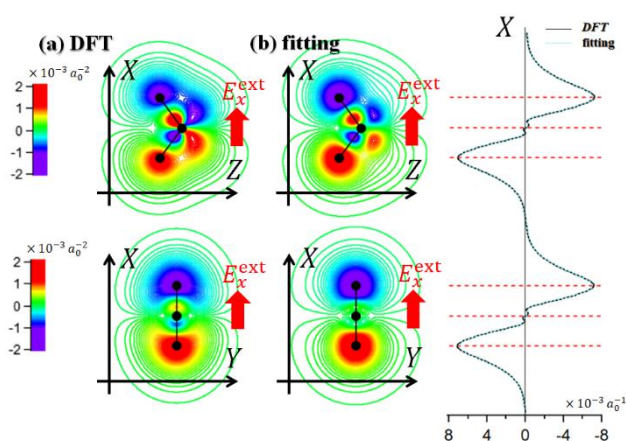
$$\begin{aligned} (\partial^2\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi\partial\mathbf{E}^{(ext)})_{ICF} &= (\partial^2\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi\partial\mathbf{E}^{(ext)}) \\ &- \sum_m (\partial^2\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi\partial\mathbf{E}^{(ext)})_{molec}^{(m)} - (\partial^2\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi\partial\mathbf{E}^{(ext)})_{elst} \end{aligned} \quad (2)$$

また、静電相互作用項は静電ポテンシャル  $\phi^{(el)}$  に対する電子密度  $\rho^{(el)}(\mathbf{r})$  の摂動の和として次のように展開した。

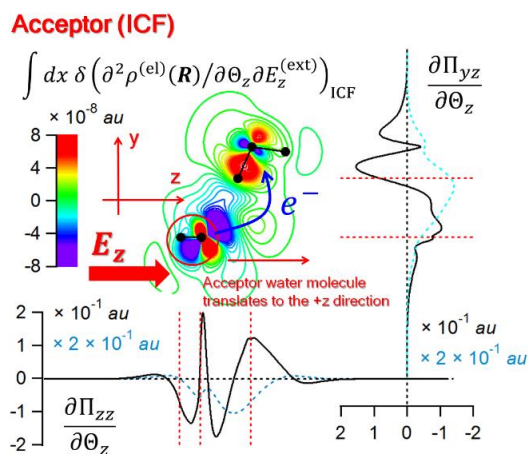
$$\left(\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})\right)_{\text{elst}} = \sum_i \left(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\phi_i^{(el)}\right)_{\text{elst}} \delta\phi_i^{(el)} \quad (3)$$

本研究では、式(3)における  $\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\phi_i^{(el)}$  に対しガウス型関数を基底関数として線形基底展開を行い、静電分極が生じたことによる電子密度変化を再現するように非線形最小二乗によるフィッティングを行った。電子密度変化の計算は B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで行い、分子間の相互作用は Counterpoise 法により基底関数の重なり誤差を修正した。

**【結果・考察】** 水分子の HOH 角の二等分線に沿って  $z$  軸を取り、分子平面が  $zx$  となるように分子軸を定義する。水 50 量体中において、水素結合を二本ずつ供与・受容する水分子の並進運動  $\Theta$  に対する分極率微分の計算をおこなった所、 $\partial\Pi_{xz}/\partial\Theta_x$ ,  $\partial\Pi_{yz}/\partial\Theta_y$ ,  $\partial\Pi_{xx}/\partial\Theta_z$ ,  $\partial\Pi_{yy}/\partial\Theta_z$ ,  $\partial\Pi_{zz}/\partial\Theta_z$  の 5 つの成分が大きな値を持つことが分かった。また、これらの成分に対し、式(2)及び式(3)を用いて分子間静電相互作用と分子間電荷フラックスによる分極率変化を計算した所、分子間電荷フラックスの効果は決して無視できないことが分かった。図 1 は  $x$  軸正方向へ外部電場を印加した時の水分子の電子密度変化を(a) DFT 計算 (b) 式(3)に従って計算を行った結果である。水素原子周辺には原子を中心としたほぼ球対称の単純な電子密度変化が見られ、酸素原子周辺には複雑な電子密度変化が見られるが、複数個のガウス型関数を起源とした簡単な関数で表現が可能であることが分かった。図 2 はアクセプター水分子を  $+z$  軸方向へ変位かつ  $+z$  軸方向へ外部電場を印加した際の電子密度変化を式(2)に従って算出し  $yz$  平面にプロットしたものである。水二量体中における酸素原子を中心に蝶型の複雑な電子密度変化が見られ、アクセプター水分子の電子が水分子間の水素結合を介し、ドナー水分子へ電子が分子間移動することで分極が生じていることが分かった。



**Figure 1.** The 2D and 1D plots of the electron density variation  $\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$  in a water molecule caused by the external electrical field derived (a) directly from DFT calculations and (b) from the fitting based on Eq. (3).



**Figure 2.** Two-dimensional ( $zy$ ) contour plot of the integration in the  $x$  direction of Eq (2), one-dimensional plots of the integrations in the  $x$  and  $y$  directions (black curve, bottom) and in the  $x$  and  $z$  directions (black curve, right) of Eq (2), and their running integrals along the  $z$  or  $y$  axis (blue curves) calculated for the water dimer.

### 【参考文献】

- [1] H. Torii. *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1219 (2014).
- [2] H. Torii. *J. Phys. Chem. A* **117**, 2044 (2013).