

誘電緩和からみた動的疎溶媒効果の研究

(名大院工) 山口毅, 長尾敦記, 松岡辰郎, 香田忍

【序】

水溶液中に疎水性分子を溶解させると、溶媒である水分子の運動性が低下することが、核磁気共鳴法や誘電緩和法などの実験的手法により、古くから明らかとなっている。この現象に対しては近年まで、疎水性水和殻の形成に伴う水-水間の水素結合の強化を反映しているものであるという説明が支配的であり、水分子の運動性の低下という動的現象は、疎水性水和の熱力学的性質を説明するために Frank と Evans によって提案された構造形成モデルを支持するものであると見なされてきた。

近年我々は、鄭、平田らによって開発された、相互作用点モデルで記述された分子性液体のダイナミクスに対するモード結合理論を用いて、モデル疎水性溶質水溶液の動的性質の理論計算を行い、水分子の運動性の低下がモード結合理論によって記述されうることを見出した。また、その理論的解析からは、水分子の運動性の低下は、従来考えられてきた水の水素結合構造の強化よりむしろ、溶質の挿入により生じた空孔による水分子の数密度揺らぎが電荷密度揺らぎと結合して、誘電モードに対する静電的摩擦を誘発したためであると解釈された¹。

本講演では、疎溶媒性溶質が溶液の誘電緩和に与える影響に関する我々の研究のうち、低級アルコールを溶媒とした実験結果と、分子動力学シミュレーションにより、溶質の周りの溶媒の位置依存の誘電応答を解析する試みについて発表する。

【アルコール溶液系の誘電緩和】²

疎水性溶質の溶解に伴う水の運動性の低下は、発熱的溶解等の特異的な熱力学的性質と共に、水の特異的な正四面体構造に起因する疎水性水和殻の形成による水素結合の強化を反映したものであると考えられてきた。一方アルコール溶液系では、無極性溶質の溶解は多くの場合吸熱的であるが、いくつかの系においては、溶質の添加により溶媒の運動性が低下することが報告されている。モード結合理論に基づく我々の理論的解析によれば、疎水性溶質水溶液系の水の運動性の低下の説明に水の特異的な正四面体構造を要求しないため、水・アルコール系の動的疎溶媒効果を統一的に理解できる可能性がある。そこで我々は、溶質-溶媒間の相互作用の強さが異なる種々の無極性分子を溶質とし、アルコールを溶媒とした溶液で系統的に誘電緩和スペクトルを測定し、無極性溶質によるアルコール分子の運動性の低下が「動的疎溶媒効果」としての性質を持っているか、すなわち、溶質-溶媒相互作用が弱くなるにつれて運動性の低下の程度が大きくなるかどうかを検討した。

溶媒にはメタノールとエタノール、溶質にはシクロヘキサン、四塩化炭素、ベンゼン、1,4-ジオキサン、ピラジンを選び、溶質のモル分率 $x < 0.115$ で実験を行った。スペクトルの測定周波数範囲は 200MHz~20GHz である。スペクトルは二つのデバイ型関数でフィッティングを行い、緩和強度で重

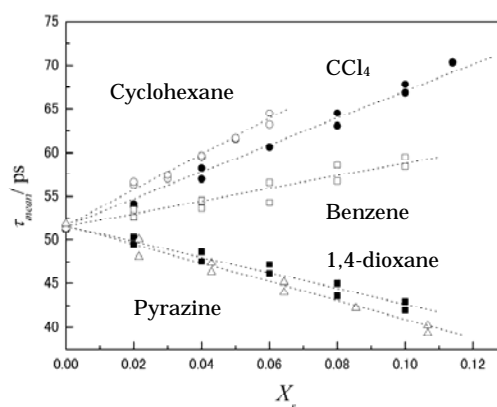


図 1: メタノール溶液の平均誘電緩和時間²

み付けをした平均誘電緩和時間を決定した。測定は主に 25 で行い、いくつかの系については、-15 ~25 の範囲で温度依存性を検討した。

図 1 に 25 のメタノール溶液の平均誘電緩和時間の濃度依存性を示す。シクロヘキサンのように溶媒と水素結合を形成しない溶質は誘電緩和時間を長くし、ジオキサン、ピラジンのように溶媒と水素結合を形成可能な溶質は誘電緩和時間を短くすることが見て取れる。エタノール溶液についても、定性的には同様の傾向が得られた。また、メタノール溶液で温度依存性を検討したところ、溶質添加の効果は低温の方が相対的に大きいことが分かった。これは、メタノール溶液系の動的疎溶媒効果はエネルギー支配の現象であることを示している。

【分子動力学シミュレーションによる誘電分布緩和の解析】

これまでの核磁気共鳴法や誘電緩和法などによる実験では、実験で直接測定されるのは系全体の平均的な緩和時間の変化であり、多くの場合、そこから二状態モデルを用いて溶媒和層の緩和時間を算出している。一方我々のモード結合理論による解析でも、系全体の平均的な緩和時間の溶質濃度依存性を計算しており、実験で直接測定される量と計算で算出される量は対応している。しかしモード結合理論では、波数空間でファクトライゼーション近似を導入しているため、溶質周りの局所的な溶媒の緩和の情報を理論的に評価することができない。そこで本研究では、疎水性溶質水溶液の局所的な誘電応答を分子動力学シミュレーションで解析することを試みた。

周期境界条件を用いた分子動力学シミュレーションで、長距離クーロン力を無限遠を導電体とした Ewald 法で計算した場合、線形応答理論より、外から加えられた電場 $E_z(t)z$ に対する任意の物理量 A の応答 $\langle A(t) \rangle_{ne}$ は次式で与えられる。

$$\langle A(t) \rangle_{ne} = \frac{1}{\epsilon_0 k_B T} \int_0^t d\tau \langle A(0) \dot{P}_z(t-\tau) \rangle E_z(\tau)$$

ここで、 P_z は系全体の電気分極、 ϵ_0 は真空の誘電率である。観測する物理量 A として、溶質周りの局所的な分極密度 $P_z(r)$ を選ぶと、平衡相関関数から溶媒の局所的誘電応答を解析することができる。

原点に溶質として直径 6.17 の Lennard-Jones 粒子を固定した水溶液の結果を図 2 に示す。ここで、

$$P(r,t) \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \langle P_z(r,t) P_z \rangle$$

$P_{id}(r) = \rho g(r) \mu^2 / 3$ は、溶媒分子間に配向相関がないときの $P(r,t)$ の初期値である。また、 ρ 、 $g(r)$ 、 μ はそれぞれ、溶媒の数密度、溶質-溶媒間の動径分布関数、溶媒の双極子モーメントである。

図から見てわかるように、分子一個当たりの分極は、第一溶媒和圏ではバルクより若干大きく、また、分極の緩和も遅くなるという結果が得られた。現在イオンの周りの水についても同様の計算を行っており、当日はその結果についても発表する。

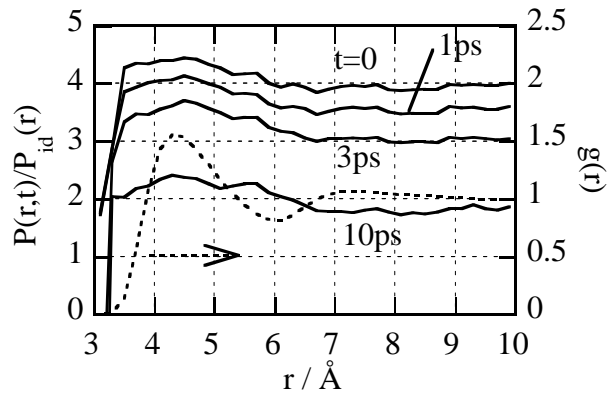


図 2: 無極性溶質の周りの水の局所的誘電応答

[1] T. Yamaguchi, T. Matsuoka, and S. Koda, J. Chem. Phys., **120**, 7590 (2004).

[2] A. Nagao, T. Yamaguchi, T. Matsuoka, and S. Koda, J. Phys. Chem. A, **110**, 3377 (2006).