

課題名 (タイトル) :

界面および凝縮層における分子ダイナミクスの理論的研究

利用者氏名 :

渡邊 秀和

所属 :

和光研究所 基幹研究所 田原分子分光研究室

クマリン C110 分子の空気/水界面における挙動についての理論的研究

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

界面はバルクと異なる化学反応や物性を示し、分子論的にも多くの興味を持たれる。第 2 高調波発生(SHG)などの偶数次非線形分光、所属研究室で開発したヘテロダイン検出電子和周波発生(HD-ESFG)のような実験手法と分子動力学(MD)や分子軌道法(MO)など理論的手法を組み合わせることで、界面分子の微視的挙動を詳細に理解することができる。基本的な色素分子であるクマリン C110 分子 (構造と分子内座標の定義は図 1) の空気/水界面での挙動について、偏光 SHG、HD-ESFG、および MD、MO を総合的に用いて詳細に調べた。

2. 具体的な利用内容、計算方法

界面における C110 の配向は、力場パラメータを用いた MD で求めた。マイクロカノニカルアンサンブルを用い、温度がほぼ 300K になるよう調節した。シミュレーション領域は、X と Y 方向が 32Å、Z 方向が無限大、X と Y 方向にエワルト法を用いて、2次元周境界条件を導入した。水分子は約 1000 個の中に C110 分子を 1 分子置いている。部分電荷は、MKS 電荷を用い、HF/6-31+G*レベルで分子軌道計算を用いて計算した。力場パラメータは N や O を含む構造など重要な部分を HF/6-31+G*で計算、それ以外は CHARMM パラメータを用いた。プログラムは、MD はライブラリの NAMD、力場パラメータと部分電荷の計算は GAUSSIAN を用いた。超分極率は、一電子遷移双極子モーメントと二光子吸収テンソルから算出した。B3LYP/6-31+G*を

用いて基底状態の C110 を構造最適化、TD-DFT を用いて S_1 状態の遷移双極子モーメントと二光子吸収テンソルを計算した。基底状態は GAUSSIAN、 S_1 状態は DALTON を用いた。

3. 結果

二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ のテンソル成分を時間依存密度汎関数法(TD-DFT)で計算される超分極率と、MD で求められる配向分布 (図 2) で理論的に算出し、偏光 SHG データを求めた。SHG データを実験と理論で比較したものを図 3 に示した。未知とされている界面の屈折率は、理論と実験の比較から水と等しいとするよいことがわかった。また図 4 にしめした HD-ESFG の結果と、超分極率から空気/水界面における C110 分子の配向を決定すると、MD の結果と一致した。また ESFG スペクトルの虚部は、水とブチルエーテルの紫外可視スペクトルの間にピークがあり、これが C110 分子が界面にあって「半分」水和されていることを示唆する。そこで、クマリン分子平面内での水和構造を調べた。図 5 にしめしたように、クマリンのまわりの 2次元分布を見てみると、界面では C110 の酸素側に水が配位して、「半分」水和されている様子がはっきりしている。またかなり外側まで水和圏があり、バルクとの比較から C110 分子の存在でほとんど構造が決まっていることがわかる。

4. 今後の計画・展望

一般に実験だけでは一部の情報しか得られず、より多くの知見を得るためには理論計算が必要となることが多い。また理論計算はさまざまなケースを扱いうるため、実在の系を計算していることを確かめるために実験結果と合わせる必要が出てくる。この研究は実験と理論を相補的に用いて界面における分子の振る舞いについてより多くの知見

を得ている。こうした理論と実験を総合的に組み合わせさせた手法は、今後、界面の分子論的研究のスタイルとして定着していくものと思われる。

パラニトロアニリン(PNA)、ジエチルパラニトロアニリン(DEPNA)の空気/水界面における挙動について

5. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

クマリンC110分子のケースと同様にして、PNA分子と DEPNA 分子の空気/水界面での挙動について、偏光 SHG、HD-ESFG、および MD、MO を総合的に用いて詳細に調べた。DEPNA 分子は PNA 分子の NH₂ 基の二つの水素原子がエチル基に置き換わっていて(構造は図6に示した)、界面における配向が逆になっているので、これを理論計算で再現する。

6. 具体的な利用内容、計算方法

クマリンC110と同様の計算条件である。約1000個の水分子の中に、PNAまたはDEPNA分子を1個置いている。遷移双極子モーメントは二つのN原子を結ぶ方向であり、分子内座標のz軸もこの方向に取っている。

7. 結果

図7にMDで求めた分子配向分布を示す。これはHD-ESFG(図8にしめした)から求められる配向と一致している。二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ のテンソル成分を時間依存密度汎関数法(TD-DFT)で計算される超分極率と、MDで求められる配向分布で理論的に算出し、偏光SHGデータを求めた。図9に理論と実験を重ねたものを示した。界面の屈折率はShenの中間値を仮定するとよく一致する。図10にPNA、DEPNAの分子平面のまわりの水分子の2次元分布を示す。DEPNAは、水分子の密度の高い部分がC110より狭く、このため界面の屈折率が水ではなく中間値になると考えられる。PNAは分子平面がほぼ界面と平行なので全体に水が広がっているが、密度が低くなっている。このため界面の屈折率が中間値になるとと思われる。

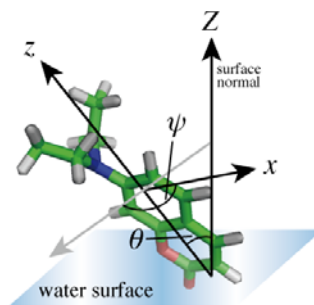
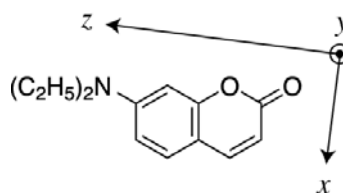


図1.クマリンC110の分子構造、および分子内座標と配向角 θ と ψ の定義。分子内座標を小文字の x, y, z , 界面系の座標を大文字の Z で表した。分子内座標の z 軸は遷移双極子モーメントの方向と重なるようにしている。配向角 θ は z 軸と Z 軸とのなす角、 ψ は z 軸まわりの回転である。

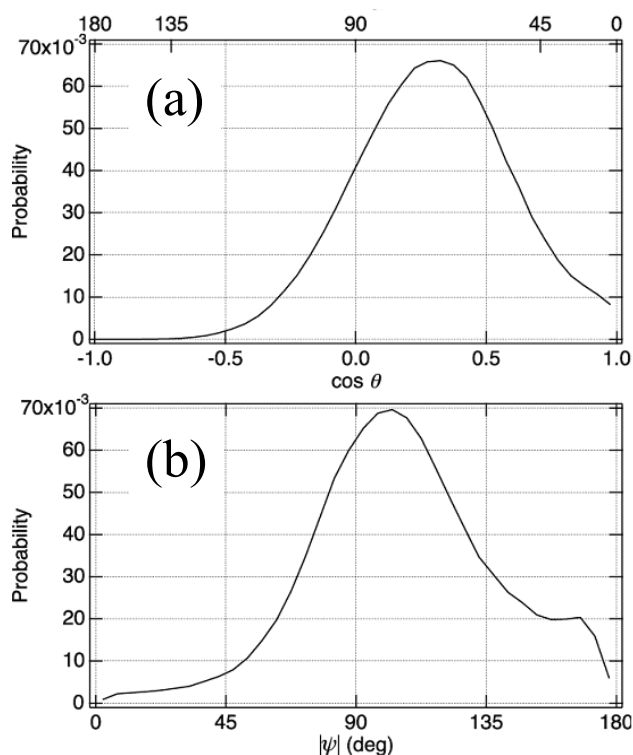


図2.クマリンC110分子の空気/水界面における配向角の分布。(a) $\cos \theta$ 、(b) $|\psi|$ 。 $\cos \theta > 0$ でC110分子の窒素が空気側、酸素がバルク側。

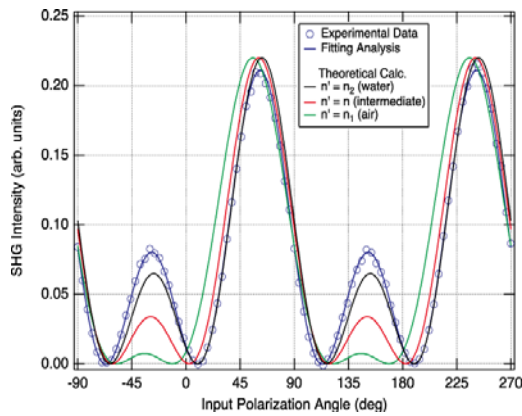


図 3. 界面の C110 分子の偏光 SHG データ。青い丸は実験値で、青い線はそれをフィットした曲線理論は MD の配向と MO の超分極率から求めた非線形感受率を用いて求めた。黒、赤、緑の線が理論値で、界面の屈折率をそれぞれ、水、水と空気の間、空気にして算出。

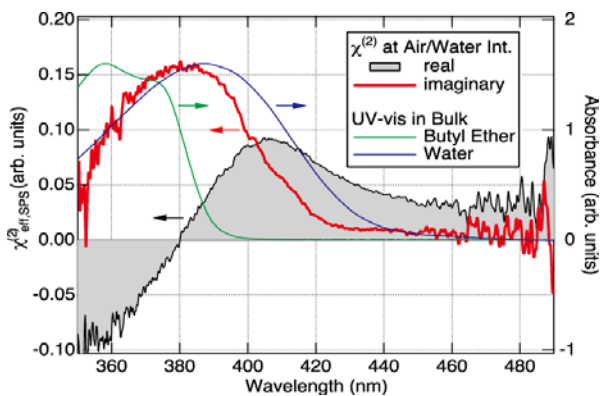


図 4. 界面の C110 分子の HD-ESFG スペクトル。黒線が非線形感受率の実部、赤線は虚部を表す。虚部が正であることと MO で求めた超分極率が、C110 の配向が N が空気側であることを示す。緑と青の線はブチルエーテルと水の紫外可視スペクトル。非線形感受率の虚部のピークがこれらにあることが、C110 分子が「半分」水和されていることを示唆する。

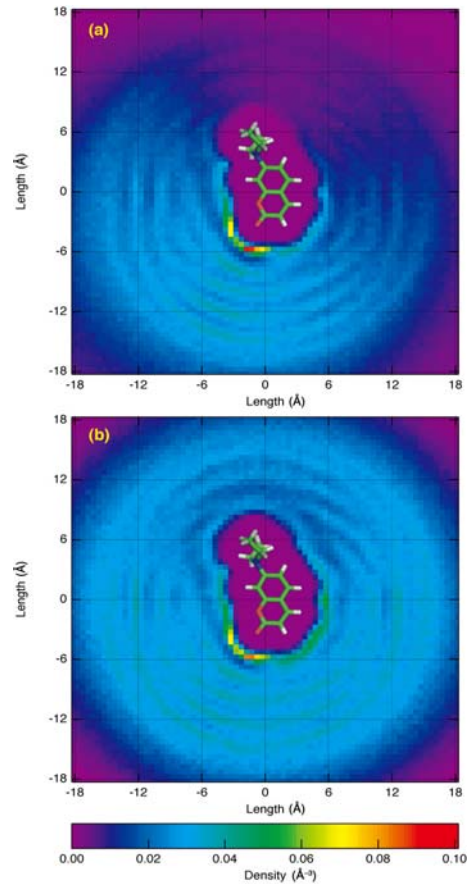
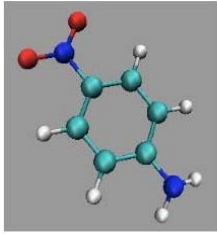


図 5. C110 分子平面のまわりの水分子の分布。(a) 界面。(b) バルク。分子平面と垂直な方向は -2 から +2Å の範囲にある水分子を取っている。第 1 層は C110 分子の酸素の周辺が高密度で、水素結合により水が配位していることがわかる。さらに外側の数層まで水和構造が見られる。

(a) PNA



(b) DEPNA

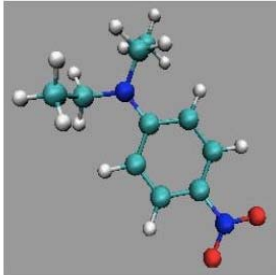


図 6. (a)PNA、(b)DEPNA の分子構造

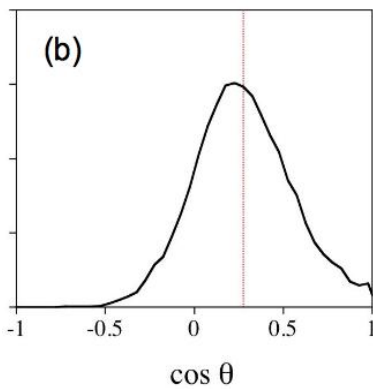
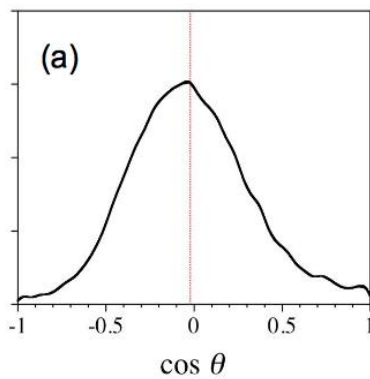
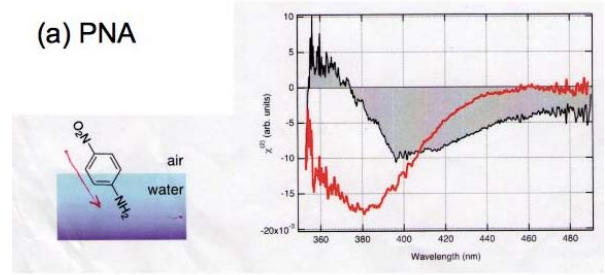


図 7 (a)PNA、(b)DEPNA の空気/水界面における配向角 $\cos \theta$ の分布。いずれも $\cos \theta > 0$ で NO_2 がバルク側。PNA と DEPNA とで配向が逆になっている。PNA は分子平面がほぼ界面と平行で $\cos \theta$ の平均がゼロに近い。DEPNA は疎水性の高いエチル基を避けるので $\cos \theta$ の絶対値が大きい。

(a) PNA



(b) DEPNA

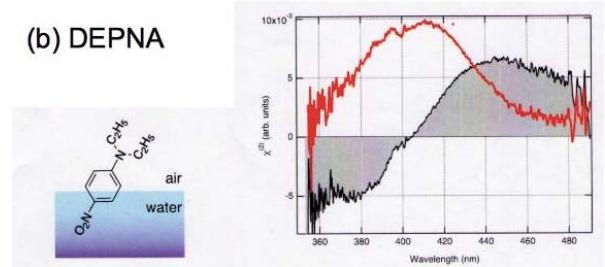


図 8. 空気/水界面の(a)PNA、(b)DEPNA 分子の HD-ESFG スペクトル。黒線が非線形感受率の実部、赤線は虚部を表す。虚部の正負から見積もられる PNA と DEPNA の界面における配向を右側に示した。

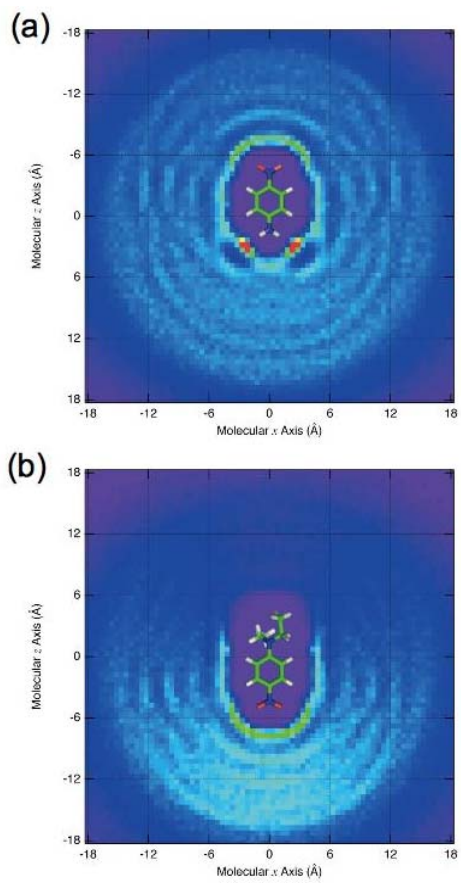


図 10. (a)PNA、(b)DEPNA を分子平面で切ったときの水分子の密度分布。分子平面と垂直な方向は -2 から $+2\text{\AA}$ の範囲の水分子を取り出している。

平成 21 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

“Half hydration” at the air/water interface revealed by HD-ESFG spectroscopy, polarization SHG, and MD simulation” Hidekazu Watanabe, Shoichi Yamaguchi, Sobhan Sen, Akihito Morita, Tahei Tahara, J. Chem. Phys. in press

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1) 「理論と実験を総合的に用いた空気/水界面における分子挙動についての研究」渡邊秀和、山口祥一、森田明弘、田原太平、理研分子アンサンブル 2009、和光、2009. 12

2) 「理論と実験を総合的に用いた空気/水界面における分子挙動についての研究」渡邊秀和、山口祥一、森田明弘、田原太平、文部科学省科学研究費補助金『特定領域研究』分子高次系機能解明のための分子科学 第 4 回合同班会議、別府、2009. 11

3) 「分子動力学と二次非線形分光を用いた空気/水界面における分子配向と溶媒和構造の研究」渡邊秀和、山口祥一、森田明弘、田原太平第 3 回分子科学討論会、名古屋、2009. 9