

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25104003

研究課題名(和文) 溶液・高分子系界面の構造および機能の理論解析

研究課題名(英文) Theory of Structure and Functions of Liquid and Polymer Interfaces

研究代表者

森田 明弘(Morita, Akihiro)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：70252418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,700,000円

研究成果の概要(和文)：申請者の界面分光の理論的成果をもとに、本領域内の分光計測の実験研究者と本グループの理論解析との緊密な共同研究を展開し、界面分光の関する手法を格段に開発した。界面分子のダイナミクスを求める2次元SFG分光の理論、振動差スペクトルの理論計算手法の開発、SFG分光に含まれるchi3効果の計算による解明、氷表面のSFGスペクトルの解明、アルキル基のC-H振動の同定など、その成果は多岐にわたる。さらに液液界面でのイオン輸送について、界面構造ゆらぎと活性化障壁の関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have advanced the theory and computational analysis of interfaces in collaboration with experimental groups. The achievement in this project includes many subjects, including the theoretical analysis of 2-D SFG spectroscopy, efficient computational analysis of difference spectra, calculation of chi3 effect in SFG/SHG spectroscopy, reliable assignment of SFG spectra of ice surface, modeling of alkyl C-H vibrations. We also elucidated the hidden barrier in the ion transport through liquid-liquid interfaces, which accounts for retarded kinetics of ion transport.

研究分野：理論化学

キーワード：界面 分子シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

溶液、高分子に代表される柔らかな物質の界面は、産業応用を含む広い界面化学や分析化学、生体系、大気環境科学など多くの分野で重要であり、本新学術研究でも主要課題の一つである。しかしながら、それらの界面構造と機能を分子科学のレベルで精密に解明する試みは未開拓であった。それは界面の分子情報を高い感度と選択性をもって得る手法が非常に乏しかったためと考えられる。近年申請者らは、柔らかな界面の観測に強力な和周波(SFG)分光の解析に分子シミュレーションを用いる新たな手法を国際的に先駆けて開発し、界面分光計測と理論計算の連携を切り開く成果をあげてきた。本領域内で界面の分光計測とのさらなる協力体制を進展させるとともに、これまでに得た溶液界面構造の精密な知見をもとに、柔らかな界面での物質移動や反応場としての機能を、新たな視点で解明することが可能な段階に達していると見込まれる。

2. 研究の目的

申請者がこれまでに開発してきた分子シミュレーションに基づく界面分光の理論的成果をもとに、本領域内の分光計測の実験研究者と本グループの理論解析との緊密な共同研究を展開し、溶液・高分子などの柔らかな界面構造の理解を格段に深化させる。そのため我々の提唱した和周波分光の理論計算の適用範囲を大幅に拡げる高速な SFG 計算プログラムを開発して、多くの界面構造と和周波スペクトルの解明に貢献し、今後広くプログラム利用と成果を普及していく。また理論面では、時間分解ダイナミックスの2次元SFG分光の精密な計算を実施して、信頼性の高い理論を確立する。また微小な赤外吸収の差スペクトルを計算可能とする新たな手法の開発を行い、赤外分光の精密な理論計算手法を拡大する。以上により、界面分光の理論分野における優位を確立し、実験と理論の共同によって国際的にリードする界面分光の拠点を形成する。

さらに溶液界面構造の詳細な理解に基づいて、柔らかな界面での物質移動の機能を分子科学の立場から解明する。従来の平均場の描像では捉えられなかった液液界面のミクロな構造ゆらぎの効果を理論的に明確化し、物質移動に与える影響を明らかにする。これらの知見は、柔らかい界面の構造と機能の関係を精密に解明するもので、さらに液体界面での化学反応や不均質系での構造形成の機構の研究へと発展させる。

本課題の具体的なねらいは、以下の2点にまとめられる。(i)界面の分光計測の精密な理論解析手法を確立して、実験との共同で柔らかい界面構造を解明すること、(ii)界面の物質移動を界面のミクロな構造とメソスケールの分布の両者をふまえた最新の知見から解明すること、である。

3. 研究の方法

初年度にはまず申請者のグループで培ったSFG計算手法を結集して、柔軟な汎用性をもって使いやすく、従来より10-20倍程度高性能な界面分光計算プログラムを開発する。これは本領域内の実験との共同研究に使用されるとともに、次年度以降の本グループでの理論開発の基盤を形成する。次年度以降には、連携研究者および学生とともに(i)界面分光理論の発展と共同研究、および(ii)柔らかい界面での物質移動機構の2つの主要テーマを推進する。

(i)界面分光理論の発展については、これまでのSFG計算で確立した手法に基づいて2次元分光の高精度計算を実現する。水溶液表面に対して領域内の実験計測と精密に比較・検討して、理論と実験の共同によって界面ダイナミックスを解明する手法を確立する。また赤外吸収の差スペクトルを摂動法に基づいて直接計算する新たな手法を開発し、その有用性を実証する。

(ii)の界面物質移動については、界面ゆらぎを的確に表現する新規な座標を導入して、その自由エネルギー面を計算する手法を開発する。得られた面上での反応経路やダイナミックスを解析し、界面ゆらぎと輸送効率の関係を明らかにする。

4. 研究成果

(1)水表面でのプロトン化平衡と酸性度

水表面の酸性度がバルク中と異なるかどうかは、表面の反応場としての基本的な性質であるが、現在でも論争が続いている未解決の問題である。酸性度を定義する一つの方法として、表面での適当な指示薬のプロトン化平衡がある。実験的にトリメチルアミン($N(CH_3)_3$, TMA)が表面でバルク中よりも小さい pK_a をとることが見出された[1]。これは表面ではプロトン化が起こりにくい塩基性の環境であると示唆している。本研究では水表面での溶媒和自由エネルギーのQM/MM法によって計算し、実験の pK_a シフトを説明するとともに、プロトン化平衡は水表面の酸性度の指標とならないことを明らかにした[2,3]。

(2)有機分子に覆われた水表面での物質移動

水表面を長鎖の疎水性単分子膜で覆うと、蒸発・凝縮速度が著しく遅くなることは昔からよく知られている。しかし界面活性な短鎖の有機分子(ブタノールなど)が及ぼす効果は、大気反応で重要なパラメータであるにも関わらず測定が難しく、長い間不明であった。分子動力学計算では物質移動を抑制すると指摘されたが、近年の真空系を用いた実験測定ではほとんど影響を与えないことが示された[4]。本研究では実験条件に即して理論計算を行い、その食い違いの理由を解明した。実験で用いる硫酸によって、表面を覆う有機分子がプロトン化され、表面構造が変化する効果が物質移動に大きな影響を与える

ことを明らかとした[5]。

2014

(3)水表面での OH⁻ イオン分布

水表面の酸性度を測る指標として、表面での H₃O⁺と OH⁻の分布がある。H₃O⁺は表面第1層に来る傾向が強いことが知られているが、OH⁻の分布は実験・理論計算とも確立されていなかった。本研究では OH⁻を含む水溶液の SFG スペクトルを MD 計算によって解析し、OH⁻は表面第1層に来にくいイオンであることを実証した[1]。

(4)氷表面構造と SFG スペクトル

氷表面の研究には長い歴史があるが、分子数層のミクロな構造を捉えることは難しい問題であった。SFG 測定では 3000-3600 cm⁻¹ の水素結合 OH 領域に著しく強いバンドが現れ、その解釈は謎であったが、本研究の MD 解析は氷表面で非同在化された振動モードが電荷移動の影響を受けて強く現れることを明らかとした[2]。このバンドは氷構造の乱れに非常に敏感であることも分かった。

(5)振動差スペクトルの理論計算手法の開発

観測する系の中に埋もれた一部の情報を選択的に取り出す工夫として、差スペクトルをとることが多い。しかし微小な差スペクトルを MD 計算で求めることは計算精度の上で非常に困難であった。本研究では2つのスペクトルを計算して差をとるのではなく、差スペクトルそのものを直接計算する手法を開発し、従来よりも圧倒的に効率よく計算することを可能とした[3]。

2015

(6)水表面の2次元 SFG 分光の理論解析

表面分子のダイナミクスを解明するため、我々が開発してきた SFG 分光の理論計算手法を2次元 SFG に拡張し、それに基づいて本計画班の理論計算と A02 班の田原グループの実験計測の共同研究を実施した。とくに極めて短い遅延時間の場合でも非対角成分が強くみられる実験結果は、分子内の非調和結合に由来して説明できることを明らかにした [1]。

(7)メタノール水溶液中での SFG の偏光測定と分子配向解析

界面での分子の配向は界面構造を表す基本的な性質で、界面分光で偏光依存性を用いた測定が行われてきた。そこでメタノール水溶液を例にとって、界面の分子配向および界面分光の偏光依存性の両者を直接計算して比較し、その意味を明らかにした。この系では高濃度では界面の分子配向が乱れると MD で示されるが、実験の偏光依存性には変化がない。本研究はその食い違いを計算で再現し、その理由と従来の配向解析手法の問題点を解明した [2]。

(8)液液界面でのイオン移動と構造ゆらぎ

水 有機溶媒の界面におけるイオン移動の速度は、近年拡散律速の見積もりよりも数桁遅いことが分かってきた。本研究ではイオンが有機相に侵入したときに "water finger "

と言われる構造ができることに注目し、その形成・切断の構造遷移に活性化障壁が存在することを実証し、近年の懸案を解決する成果を得た [3]。

2016

(9)水表面での変角振動の SFG 分光の解明[1]

水表面の SFG による研究では従来 OH 伸縮振動がプローブされてきたが、変角振動から相補的な情報が得られることが期待される。本研究では領域内の田原グループの実験と我々の理論計算の共同研究を実施し、その結果変角振動の SFG はバルク中の四重極成分が支配的であることを示した。

(10)有機溶媒表面の SFG 分光の理論解析[2]

本グループで開発された SFG 理論を有機溶媒に拡張し、電池系の溶液などで広く用いられる有機炭酸エステル溶媒の界面構造を SFG 分光実験と合わせて解明した。特に環状のプロピレンカーボネートと鎖状のジメチルカーボネートでは SFG の位相が反転することを予想し、前者では界面近傍で二量体構造を形成するためであることを明らかとした。

(11)振動差スペクトルの理論計算手法の開発 [3,4]

実験的な分光観測で系の特定の部分への選択性を高めるため、差スペクトルを得ることがしばしばなされるが、微小な差スペクトルを理論計算で得ることは難しい問題であった。本グループでは差スペクトルそのものをバックグラウンドなしで求める手法を開発し、それを実用的な系に応用することを可能とした。

2017

(12)和周波分光における3次の効果の理論的解明 [1]

帯電した界面に接する溶液の SFG 分光では、電場の影響が界面より深くまで残って3次の分極効果を生じる。本研究では SFG における3次の効果を界面シグナルと分離して計算する手法を提案し、実際に計算で明らかにした。さらに帯電したシリカ 水界面で3次の効果を取り除いて界面情報を明らかにする解析が可能であることを示した。

(13)脂質膜 電解質水溶液界面でのイオン分布と和周波分光の解明 [2]

リン脂質 水界面では電解質が加わると SFG シグナルが敏感に変化する。本研究では実測 SFG スペクトルでの電解質の効果を MD 計算で再現するとともに、その界面構造の摂動を明らかにした。イオンが脂質膜に浸透する選択性は空気 水界面とは反対の傾向を示すことを明らかとした。

(14)アルキル基の汎用分子モデリングと SFG スペクトルへの応用 [3]

アルキル基は有機分子に汎用的に含まれ、振動分光のマーカーとして使われる。本研究ではメチル、メチレンの C-H 伸縮振動をコンフォメーションの違いや Fermi 共鳴も含めた分子モデリングを開発し、アルキル基の SFG スペクトル解析を可能とした。実際にエタノ

ールの場合に適用し、赤外・ラマン・SFG の汎用的な帰属を示すとともに、コンフォメーションの違いが重要であることも明らかとした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 44 件)

- (1) T. Ishiyama, S. Shirai, T. Okumura, A. Morita, "Molecular Dynamics Study of Structure and Vibrational Spectra at Zwitterionic Lipid/Aqueous KCl, NaCl, and CaCl₂ Solution Interfaces", J. Chem. Phys., 査読有, 148, 222801 (2018). DOI:10.1063/1.5006543
- (2) T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, and A. Morita, "Effect of Third-Order Susceptibility in Sum Frequency Generation Spectroscopy: Molecular Dynamics Study in Liquid Water", Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 20(5), 3040-3053 (2018). (PCCP HOT Article) DOI:10.1039/C7CP01978E
- (3) L. Wang, T. Ishiyama, and A. Morita, "Theoretical Investigation of C-H Vibrational Spectroscopy. 2. Unified Assignment Method of IR, Raman and SFG Spectra of Ethanol", J. Phys. Chem. A, 査読有, 121(36), 6701-6712 (2017). DOI:10.1021/acs.jpca.7b05378
- (4) L. Wang, T. Ishiyama, and A. Morita, "Theoretical Investigation of C-H Vibrational Spectroscopy. 1. Modeling of Methyl and Methylene Groups of Ethanol with Different Conformers", J. Phys. Chem. A, 査読有, 121(36), 6687-6700 (2017). DOI:10.1021/acs.jpca.7b05320
- (5) T. Joutsuka and A. Morita, "Efficient Computation of Difference Vibrational Spectra in Isothermal-Isobaric Ensemble", J. Phys. Chem. B, 査読有, 120, 11229-11238 (2016). DOI:10.1021/acs.jpcc.6b07121
- (6) T. Joutsuka and A. Morita, "Improved Theory of Difference Vibrational Spectroscopy and Application to Water", J. Chem. Theory Comput., 査読有, 12, 5026-5036 (2016). DOI:10.1021/acs.jctc.6b00697
- (7) L. Wang, Q. Peng, S. Ye, and A. Morita, "Surface Structure of Organic Carbonate Liquids Investigated by Molecular Dynamics Simulation and Sum Frequency Generation Spectroscopy", J. Phys. Chem. C, 査読有, 120, 15185-15197 (2016). DOI:10.1021/acs.jpcc.6b03935
- (8) A. Kundu, S. Tanaka, T. Ishiyama, M. Ahmed, K. Inoue, S. Nihonyanagi, H. Sawai, S. Yamaguchi, A. Morita, and T. Tahara, "Bend Vibration of Surface Water Investigated by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation and Theoretical Study: Dominant Role of Quadrupole", J. Phys. Chem. Lett., 査読有, 7, 2597-2601 (2016). DOI:10.1021/acs.jpcclett.6b00657
- (9) N. Kikkawa, L.-j. Wang, and A. Morita, "Microscopic Barrier Mechanism of Ion Transport through Liquid-Liquid Interface", J. Am. Chem. Soc., 査読有, 137(25), 8022-8025 (2015). DOI:10.1021/jacs.5b04375
- (10) T. Ishihara, T. Ishiyama, and A. Morita, "Surface Structure of Methanol/Water Solutions via Sum-Frequency Orientational Analysis and Molecular Dynamics Simulation", Phys. Chem. C, 査読有, 119(18), 9879-9889 (2015). DOI:10.1021/acs.jpcc.5b01197
- (11) T. Ishiyama, A. Morita, and T. Tahara, "Molecular Dynamics Study of Two-Dimensional Sum Frequency Generation Spectra at Vapor/Water Interface", J. Chem. Phys., 査読有, 142, 212407 (13 pages) (2015). DOI:10.1063/1.4914299
- (12) T. Imamura, T. Ishiyama, and A. Morita, "Molecular Dynamics Analysis of NaOH Aqueous Solution Surface and the Sum Frequency Generation Spectra: Is Surface OH- Detected by SFG Spectroscopy?", J. Phys. Chem. C, 査読有, 118(50), 29017-29027 (2014). DOI:10.1021/jp502890s
- (13) T. Ishiyama and A. Morita, "A Direct Evidence of Vibrationally Delocalized Response at Ice Surface", J. Chem. Phys., 査読有, 141, 18C503 (4 pages) (2014). DOI:10.1063/1.4895547
- (14) S. Sakaguchi, T. Ishiyama, and A. Morita, "Theory and Efficient Computation of Differential Vibrational Spectra", J. Chem. Phys., 査読有, 140, 144109 (13 pages) (2014). DOI:10.1063/1.4870523
- (15) Y. Tabe, N. Kikkawa, H. Takahashi, and A. Morita, "Surface Acidity of Water Probed by Free Energy Calculation for Trimethylamine Protonation", J. Phys. Chem. C, 査読有, 118(2), 977-988 (2014). DOI:10.1021/cr4004133
- (16) S. Sakaguchi and A. Morita, "Molecular Dynamics Study of Water Transfer at Supercooled Sulfuric Acid Solution Surface Covered with Butanol", J. Phys.

Chem. A, 117(22), 査読有, 4602-4610
(2013).
DOI:10.1021/jp310305a

〔学会発表〕(計 197 件)

- (1) 森田 明弘, “液体界面の分子科学”, 日本物理学会第 72 回年次大会, (2017).
- (2) A. Morita, “Structure and Reactivity of Aqueous Interfaces”
3rd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, (2017).
- (3) A. Morita, “Theory and Efficient Computation of Difference Vibrational Spectroscopy”, 9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS2017), (2017).
- (4) A. Morita, “Molecular Theory of Ion Transport at Oil-Water Interfaces”
13th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE2017), (2017).
- (5) A. Morita, "Theoretical Analysis of SFG Spectroscopy --- Recent Topics", Telluride Science Research Conference on Nonlinear Optics at Interfaces, (2016).
- (6) A. Morita and T. Ishiyama, "Microscopic Structure and Uptake Kinetics at Aqueous Solution Surfaces", 251st ACS National Meeting, Symposium on "Physical Chemistry of Complex Environmental Interfaces", (2016).
- (7) A. Morita, "Recent Development of Computational Analysis on Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", CECAM Workshop "Liquid/Solid Interfaces: Structure and dynamics from spectroscopy and simulations - 3rd Edition", (2016).
- (8) 森田 明弘, “液体界面を見る分子科学の進歩”, 第 3 回森野ディスカッション, (2016).

〔その他〕

ホームページ等

<http://comp.chem.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 明弘 (MORITA Akihiro)
東北大学・理学研究科・教授
研究者番号: 7 0 2 5 2 4 1 8

(2) 研究分担者

石山 達也 (ISHIYAMA Tatsuya)
富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・

准教授

研究者番号: 1 0 4 2 1 3 6 4

(3) 連携研究者

高橋 英明 (TAKAHASHI Hideaki)
東北大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 1 0 2 9 1 4 3 6

(4) 連携研究者

城塚 達也 (JOUTSUKA Tatsuya)
東北大学・理学研究科・研究支援者
(平成 26 年度より連携研究者)
研究者番号: 7 0 8 2 3 0 0 3