

A2-06

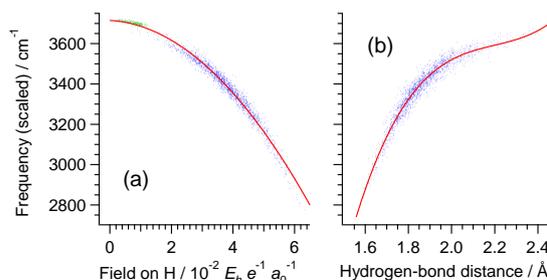
水圏機能材料分子近傍の水に関わる分光データの解析に向けた理論研究

鳥居 肇(静岡大工)

各種分光測定によって得られるスペクトルは、材料分子系の状態解析においても有用なものであり、これを用いた多くの研究が行われている。赤外・ラマンなど振動分光において解析対象となるのは、分子間相互作用など周囲の状況に応じて振動数・強度などが大きく変化する振動バンドであり、具体的には水のOH伸縮、ペプチドのアミドI（主としてC=O伸縮から成る）、ニトリルのC≡N伸縮などが知られている。水との相互作用により機能発現する材料分子系においては、(1) 材料分子近傍に存在する水分子自体の振動バンド、(2) 水分子と相互作用する材料分子側の官能基の振動バンド、に着目することとなる。どちらの場合も、分子系の状態に対応するスペクトル変化について、知見が蓄積されている。しかし、さらに詳細な解析に踏み込もうとすれば、精緻な理論的基盤を必要とする。また、材料分子と水によって形成される溶媒和構造の解析においては、古典分子動力学(MD)計算が有用な手法であり、その結果と振動スペクトルを結びつける手法の開発が望まれる。そのためには、振動バンドの振動数・強度の変化をもたらす主要因となる分子間相互作用を明らかにしたうえで、古典MDとの組み合わせに相応しい形でのモデリングが必要である。

水のOH伸縮の振動数は、水素結合強度の増大とともに低振動数シフトすることが良く知られており、したがって水素結合距離が短くなるほど低振動数シフトするが[図(b)], よりの確には、H原子に掛かる電場の2次関数として表すことができる[図(a)]。分子間に働く電場は、古典MDにおける静電力の計算にも登場する量であり(原子の電荷と電場の積が静電力である), したがってこのようなモデリングが、古典MDとの組み合わせに相応しい形であると言える。なお、この結果は、OH伸縮の振動数が純粋に静電相互作用のみで決まることを意味するものではない[1]。実際には水素結合を介した分子間電荷移動の程度の変化(分子間電荷束)が大きく関わっており、そうした電子的メカニズムを内包する現象論的な関係式と捉えるべきである。

分子間相互作用に由来する振動数シフトに関わる、こうした静電相互作用モデルは、水からの水素結合を受容する官能基の伸縮振動についても構築することができる[2,3]。例えば、ニトリルのC≡N伸縮は水素結合形成によって高振動数シフトする一方、非水素結合性極性溶媒による溶媒和では低振動数シフトすることが知られているが、これらを含む静電相互作用モデルを立てることができる[3]。



- 1) H. Torii and R. Ukawa, *J. Phys. Chem. B* **125**, 1468–1475 (2021).
- 2) H. Torii, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 727–733 (2015).
- 3) H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **120**, 7137–7144 (2016).

PROFILE

鳥居 肇(静岡大学・工学部化学バイオ工学科)

1992年 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了, 同年 東京大学理学部化学科助手, 2001年 静岡大学教育学部助教授, 2008年 同 教授, 2018年 より現職(教授)。2014年 より静岡大学創造科学技術大学院 光・ナノ物質機能専攻(兼任, 現在に至る)。博士(理学)。専門分野: 理論化学・溶液化学・分子分光学。主な受賞歴: 日本分光学会論文賞(2000年), 溶液化学研究会学術賞(2008年), など。所属学会: 日本化学会(2015–2018年度 理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン主査), 溶液化学研究会, Japanese Molecular Liquids Group(2010–2018年 チェアマン), 日本分光学会, 分子科学会, 日本生物物理学会, 分子シミュレーション学会, American Chemical Society など。