

A1-07

水圏機能材料と水の界面における水の電子構造論的解析

鳥居 肇 (静岡大工)

水の存在下において機能を発現する材料を創成するために、水と材料の分子レベル、或いは nm サイズの分子集合レベルでの相互作用を捉えようとするにあたって、分光学的測定による解析が、有力な一手法として、しばしば行われている。さまざまな経験則に基づいた解析によっても、ある程度有用な情報が得られるが、より詳細かつ正確に解析しようとするれば、振動モードの振動数・赤外強度と分子間相互作用の相関を定量的に示す理論計算との組合せが望ましい。本講演では、それに向けた取り組みとして実施した電子構造論的解析によって得られた成果を紹介する。

【水の分子内振動モードと分子間相互作用の相関】 水の分子内振動モードには OH 伸縮と HOH 変角があり、前者については、周囲の分子との水素結合に由来する電場の OH 結合方向成分 (E_z とする) の 2 次関数により振動数・赤外強度の振舞いが良く近似できることが明らかとなっている [1]。一方、後者については、電場の分子面内垂直成分 (E_y とする) も重要であり、振動数が E_z および E_y の 2 次関数、或いは E_z および E_y に加えて水素結合の O...O...O 角に関わる量の関数として良く表現できることが明らかとなり、「振動数マップ」と呼ばれるモデルを構築することができる (図 1) [2]。このう

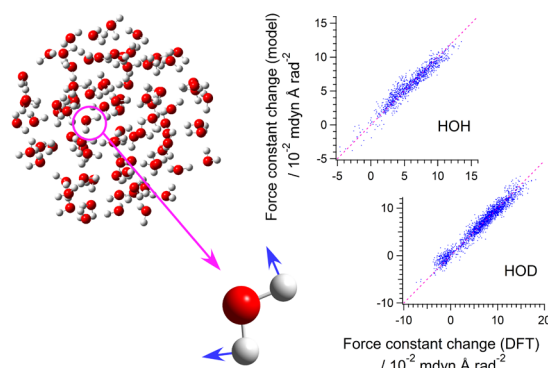


図 1. 水の変角振動モードの振動数マップ [2]

ち前者の係数を用いることにより、加湿した poly(2-methoxyethyl acrylate) における水の存在状態を明らかにすることができた [3]。さらに、古典 MD との組み合わせによる詳細な解析も可能である。

【水素結合受容官能基の振動モード】 材料と水の界面においては、水の振動モードだけでなく、水分子から水素結合を受容する材料の官能基、或いは界面に存在し得るイオン種の振動モードも、相互作用の影響を受けるため、その振動モード特性と相互作用の相関に関する知見も有用である。例としてニトリルの $C\equiv N$ 伸縮モード [4] と硝酸イオンの NO 伸縮モード [5] の場合を紹介する。

【静電分極の寄与】 大きく分極可能な材料の近傍に位置する水分子は、その影響を大きく受けることとなる。これに関連した興味深い現象の解析結果について、当日紹介する。

- 1) H. Torii, R. Ukawa, *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 1468.
- 2) H. Torii, T. Akazawa, *J. Phys. Chem. A* **2024**, *128*, 5146.
- 3) Y. Ikemoto, Y. Harada, M. Tanaka, S. Nishimura, D. Murakami, N. Kurahashi, T. Moriwaki, K. Yamazoe, H. Washizu, Y. Ishii, H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 4143.
- 4) M. Hirose, H. Torii, *J. Mol. Liq.* **2022**, *362*, 119714.
- 5) H. Torii, K. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2023**, *127*, 6507.

PROFILE

鳥居 肇 (静岡大学工学部・大学院総合科学技術研究科・創造科学技術大学院 教授)

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 3 月まで), 2014 年同大学創造科学技術大学院光・ナノ物質機能専攻教授 (兼任) (現在に至る), 2018 年同大学工学部化学バイオ工学科・大学院総合科学技術研究科教授 (現在に至る)。分子間相互作用と分子振動に関わる凝縮系理論化学の研究を進めている。日本分光学会論文賞 (2000 年), 公益信託分子科学研究奨励森野基金 (2005 年), 溶液化学研究会学術賞 (2008 年) など。連絡先: torii.hajime@shizuoka.ac.jp