

業績紹介：フェノール存在下での空気/水界面の構造

-ヘテロダイン検出振動和周波発生分光および MD シミュレーションによる研究-

日下 良二 (理研, A02 計画研究連携研究者)
 石山 達也 (富山大学, A01 計画研究分担者)
 二本柳聡史 (理研, A02 計画研究連携研究者)
 森田 明弘 (東北大学, A01 計画研究代表者)
 田原 太平 (理研, A02 計画研究代表者)

論文題目：“Structure at the air/water interface in the presence of phenol: a study using heterodyne-detected vibrational sum frequency generation and molecular dynamics simulation”

著者：Ryoji Kusaka, Tatsuya Ishiyama, Satoshi Nihonyanagi, Akihiro Morita and Tahei Tahara

雑誌巻号：Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 3002.

空気/水界面は環境中、例えば、大気中のエアロゾル表面や海水表面などに広く存在し、地球環境を左右する重要な化学反応が空気/水界面で起こっている。環境中には多くの界面活性な有機化合物が存在するため、実際に空気/水界面で起こっている化学反応の機構を理解するためには、これらの有機化合物が空気/水界面に与える影響を明らかにすることが重要になってくる。本研究では、環境中に存在する有機化合物の例としてフェノールを選び、ヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光、および、MD シミュレーションによって、フェノールの存在する空気/水界面の構造を明らかにした。その結果、フェノールは、単純かつ中性な有機分子であるにも関わらず、空気/水界面の構造に大きな影響を与えていることを見出した。

図 1 に HD-VSFG 分光により測定した、OH 伸縮振動領域における、空気/水-フェノール界面 (フェノール水溶液の表面) の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) を示す。フェノールの濃度に依存して、スペクトルの形が大きく変化する結果を得た。この結果は、フェノールの存在により、空気/水界面の構造が大きく変化していることを示唆している。重水を用いた実験や MD シミュレーションにより得られたスペクトル解析などによって、観測されたバンドを以下の通りに帰属した。(1) 3620 cm^{-1} の正のバンド: フェノールの芳香環と $\text{OH}\cdots\pi$ の水素結合を形成した水の OH 伸縮振動、(2) 3200 cm^{-1} をピークとする $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ の負のバンド: フェノールの OH を受容して、水素結合を形成した水の OH

伸縮振動、(3) 3090 cm^{-1} の負のバンド: フェノールの芳香環の CH 伸縮振動、(4) 3000 cm^{-1} 以下のブロードな負のバンド: フェノール OH 伸縮振動。これらのバンドの帰属に対応する、空気/水-フェノール界面の構造の概略図を図 2 に示す。水の水素結合構造が、純水界面と大幅に異なることを見出した。即ち、空気/水界面にフェノールが吸着されるに伴って、(1) フェノールの芳香環と $\text{OH}\cdots\pi$ の水素結合を形成した水と、(2) フェノールの OH を受けて水素結合を形成し、自身の OH 基を下に向けた水が出現する。

フェノールは、中性で非常に単純な分子であるにも関わらず、界面の水と特徴的な水素結合を形成することによって、空気/水界面の構造に大きな影響を与えることを本研究によって見出した。環境中に存在する有機化合物は、空気/水界面の構造を大きく変化させ、その結果として、空気/水界面で起こる化学反応に影響を与えている可能性を指摘することができる。

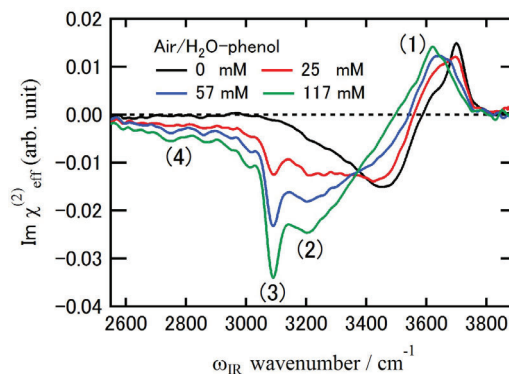


図 1. HD-VSFG により得た、フェノール水溶液表面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル。水溶液中のフェノールの濃度を図中に示している。

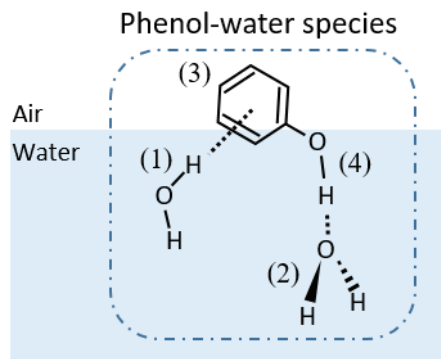


図 2. 空気/水-フェノール界面の構造の概略図