

分子動力学法による酸水溶液界面に対する 和周波発生スペクトル計算

(東北大院・理¹, 分子研²) ○石山達也¹, 森田明弘^{1,2}

【序】和周波発生(sum frequency generation, SFG)分光は、反転対称性を有するバルク領域で禁制、それが破れる界面領域で許容である 2 次の非線形振動分光である。実験で観測される和周波発生スペクトルは単分子層レベルの感度で表面分子構造を反映するが、そのスペクトルがどのような表面構造に起因して発生するのかという問題はしばしば議論の対象となる。我々は、分子シミュレーションを用いて第一原理的に和周波発生スペクトルを計算することにより、スペクトルと界面構造との関係を明らかにする。

以前、我々はハロゲン化ナトリウム(NaCl, NaI)水溶液界面の構造と SFG スペクトルの問題を扱った[1-3]。NaI 水溶液界面は、イオンが表面で安定な構造を示す典型的な例として近年注目されてきた系であるが、我々はその SFG スペクトルを分極かつ振動モデルを用いた分子動力学シミュレーション[2]の中で再現するとともに、界面構造との関係を議論した。以前の研究では、NaI 水溶液に対する SFG スペクトルには水分子と Γ アニオンとの強い分子間相関効果が含まれることを明らかにした[1,3]。分子間相関効果は、これまでのスペクトルの解釈にはほとんど考慮されてこなかったが、スペクトルの解釈を定性的に変え得る重要な効果である。

今回、ハロゲン化水素(HCl, HI)水溶液界面に対する分子動力学シミュレーションを行なったので結果を報告する[4]。この系に対する SFG スペクトルは、近年実験によっていくつか報告されており[5-9]非常に特徴的なスペクトルを発生することが知られているが(図 2)、その解釈はまちまちである。本研究では、前回と同様に分極かつ振動モデルを用いて、濃度 1.1M の HCl, HI 水溶液に対する分子動力学シミュレーションを行った。

【計算結果】

図 1 に、計算された HCl, HI 水溶液界面での各成分に対する密度分布を示す。ここで、横軸は界面垂直方向の座標を表しており、原点を水のギブス分割面位置としている。縦軸はそれぞれの成分のバルク密度で無次元化されている。本シミュレーション結果は、ギブス面近傍における hydronium イオン (H_3O^+) の鋭い密度のピークを示している。さらに、表面下層において Cl^- や Γ^- の密度にもピークが見られ、表面近傍に電気二重層が形成されていることがわかる。(前回行なったハロゲン化ナ

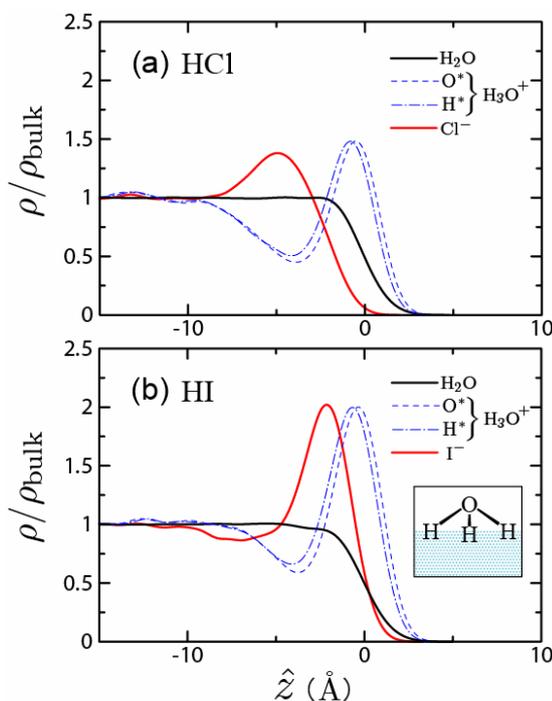


図 1 : HCl, HI 水溶液界面での水分子, カチオン, アニオンに対する密度分布

トリウム水溶液界面でも同様なイオンの密度のピークが見られたが、電気二重層の電場の方向は今回のハロゲン化水素水溶液界面の場合とは逆であった)。純水界面では、水分子は双極子モーメントを凝縮層側に向ける傾向があるが、酸水溶液界面では上述の電気二重層構造により、その傾向が更に強められる。このような界面構造がSFGスペクトルにどのように表れるのかが解決すべき問題である。

図2に酸水溶液に対する *ssp* 分極型のSFGスペクトルを示す。計算されたスペクトルは実験を良く再現している。スペクトルの全体的な特徴として、 3700 cm^{-1} あたりに水分子の dangling OH 伸縮振動に起因した鋭いピーク、 3400 cm^{-1} あたりに hydrogen bonding OH 伸縮振動に起因したブロードなピークが見られるが、ハロゲン化水素が加わると、図に示されたような変化が起こる。 3700 cm^{-1} あたりのピーク強度が酸水溶液で低下するのは、図1に示したように hydronium イオンが水溶液表面を覆うことによって水分子の dangling OH の数密度が低下することに起因する。一方、 3200 cm^{-1} や 3400 cm^{-1} あたりのシグナルが強くなるのには2つの理由がある。1つには電気二重層内で水分子がさらに強く配向することに起因しており、もうひとつは図1(b)に示された hydronium イオンの対称伸縮振動に起因している。一方、図3に *sps* 分極型のSFGスペクトルを示す。*sps* 分極型スペクトルは *ssp* 分極型スペクトルよりも電気二重層構造を強く反映する[3]が、計算結果、実験結果共に純水と酸水溶液の *sps* 型スペクトルは大きく異なっていることがわかる。この結果は、酸水溶液界面でハロゲン化塩とは反対向きの強い電気二重層が形成されていることを示すと考えられる。

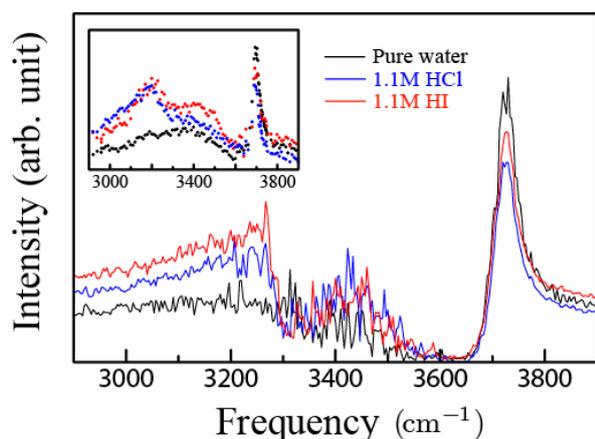


図2：*ssp* 分極型のSFGスペクトル。
左上の挿入図は実験結果[7]。

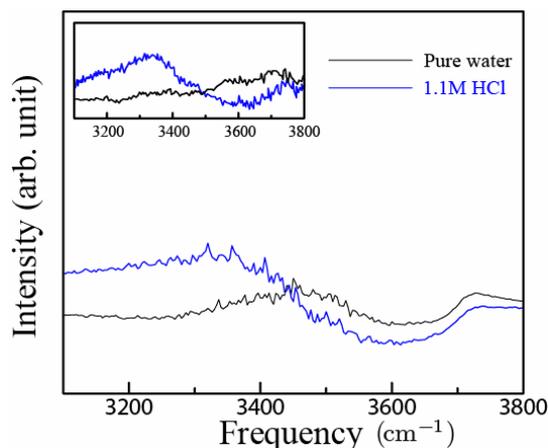


図3：*sps* 分極型のSFGスペクトル。
左上の挿入図は実験結果[8]。

【参考文献】

- [1] T. Ishiyama and A. Morita, *Chem. Phys. Lett.*, **431**, 78 (2006).
- [2] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 721 (2007).
- [3] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 738 (2007).
- [4] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. A*, in press.
- [5] S. Gopalakrishnan *et al.*, *Chem. Rev.*, **106**, 1259 (2006).
- [6] S. Baldelli, C. Schnitzer, and M. J. Shultz, *Chem. Phys. Lett.*, **431**, 78 (2006).
- [7] M. Mucha *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7617 (2005).
- [8] T. L. Tarbuck, S. T. Ota, and G. L. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14519 (2006).
- [9] L. M. Levering, M. R. Sierra-Hernandez, and H. C. Allen, *J. Phys. Chem. C*, in press.

【謝辞】

本研究は、文部科学省「次世代スーパーコンピュータプロジェクト」の支援によって行なわれた。