

1P084

F⁻、OH⁻水溶液の SFG スペクトル解析-硬いアニオンは気液界面に存在するか?-

(東北大院・理) ○今村 貴子、石山 達也、森田 明弘

【はじめに】

近年、界面選択的な分光法である和周波発生 (SFG) 分光法と分子動力学 (MD) シミュレーションによる界面構造の再現から、水溶液界面の構造について明らかになりつつある。例えば、酸水溶液やヨウ化物イオンを含む水溶液の系では、SFG スペクトルは純水よりも強度が増加することが知られている⁽¹⁾。これに対し詳細な MD シミュレーションが行われ、H₃O⁺やI⁻が表面に出現し、界面での水の構造変化の重要な鍵を握っていることが分かった^{(2) (3a) (3b)}。一方で、NaOH水溶液の界面 SFG スペクトルは純水と比較して強度が減少することが知られている⁽¹⁾。SFG は界面数分子層に敏感であるため、塩基が水表面に何らかの影響をもたらしているのは明らかである。しかし、スペクトルそのものからこの影響について詳しく知ることはできない。塩基水溶液界面での水酸化物イオンOH⁻の振る舞いについては現在も活発な議論が続けられている。MD シミュレーションからはOH⁻は表面には出てこないといわれているが、コロイド研究の立場からは、水中の気泡がアノードに引きつけられる現象などから、純水表面すら負電荷を帯びているという報告もあり⁽⁴⁾、見解は統一されていない。

また、フッ化ナトリウムNaFも他のNaX (X = Cl, Br, I) 塩とは異なり、水のスペクトル強度を減少させる効果を持つという報告もある^{(5) (6)}。これらの水への影響は未知である。当研究は、MD シミュレーションによりNaF、NaOH水溶液の構造、イオンの水への影響の解明に挑戦するものである。

【イオンのモデル化】

NaF水溶液のシミュレーションのため、Na⁺、F⁻を単原子イオンとしてモデル化した。すでに当該グループで開発されていた分極かつ振動水モデルに合わせ、イオンも Charge Response Kernel 理論⁽⁷⁾に基づく分極モデルとした。電荷を四点に分配させる方法を取り、分極の度合いは各々の分極率を再現するようにした。

従来から、F⁻のような小さなアニオンの MD シミュレーションにおいて短距離で異常に大きなクーロン力を生じて計算が発散するという事例が知られていた。当モデルにおいては、電荷をガウス型分布とし、短距離での補正を行うことでそのような発散を克服した。

このモデルで分子力学 (MM) 計算により一対一のイオン-水クラスターのエネルギー極小化を行ったところ、実験から報告されているイオン-水の結合エネルギー⁽⁸⁾に匹敵する値を再現した。また、イオン対水の動径分布関数 (図 1) をとり、水和構造の目安となる第一溶媒和ピークに当たるイオン-水間距離を実験値⁽⁹⁾に合わせたところ、F⁻では従来報告されて

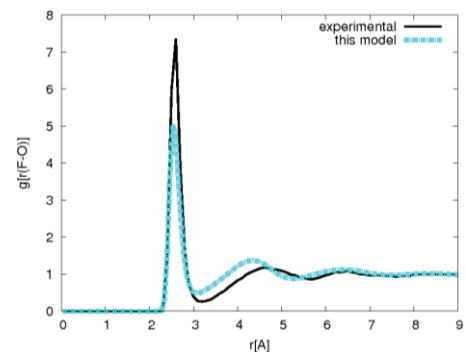


図 1
F⁻ - O(H₂O) 動径分布関数 (水色)
黒は実験値

いるモデル⁽¹⁰⁾よりもファンデルワールス直径が小さいものとなった。これによって結晶中のイオンサイズと比較しても矛盾のない値となった。

【シミュレーション概要】

25 × 25 × 150Åの直方体セルを用い三次元周期境界条件下でMDシミュレーションにより水溶液界面を再現した。密度分布(図2)からはイオンは水溶液表面に出てくる様子は見られない。そこから計算されたSFGスペクトルを図3に示す。純水と比べても強度が低下する傾向が見られなかった。このことは、実際の系を再現しきれていないことを示唆するものである。そこで、系のありようについて他の可能性を考慮する必要が出てきた。NaFの溶解度が他のNaX塩と比べ著しく低いことから、界面でイオンペアを作っている可能性などを含め検討中である。

OH⁻に対しても分極かつ振動モデルを開発し、MDシミュレーション、スペクトルの計算を行っている。詳細は当日発表する。

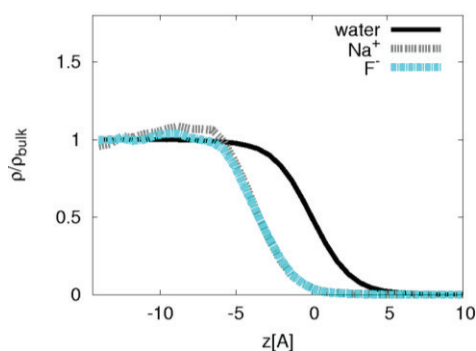


図2
H₂O、各イオンの密度分布
界面垂直方向をz, z=0を水のGibbs
面とした。
バルク密度を1としたときの相対値

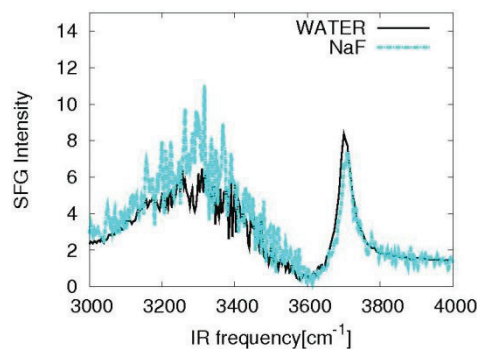


図3
計算から得られたNaF水溶液の
SFGスペクトル(水色)
同じモデルの純水のスペクトル(黒)
と比較

【参考文献】

- (1) Mucha et al., *J. Phys. Chem. B* **109** 7617 (2005)
- (2) Ishiyama and Morita, *J. Phys. Chem. A* **111** 9277 (2007)
- (3a) Ishiyama and Morita, *J. Phys. Chem. C* **111** 721 (2007)
- (3b) Ishiyama and Morita, *J. Phys. Chem. C* **111** 738 (2007)
- (4) Beattie et al., *Faraday Discuss.* **141** 31 (2009)
- (5) Raymond and Richmond, *J. Phys. Chem. B* **108** 5051 (2004)
- (6) Feng et al., *J. Chem. Phys.* **130** 134710 (2009)
- (7) Morita and Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **119** 4021 (1997)
- (8) Arshadi et al., *J. Phys. Chem.* **74** 1475 (1970)
- (9) Soper and Weckström, *Biophys. Chem.* **124** 180 (2006)
- (10) Xantheas and Dang, *J. Phys. Chem.* **100** 3989 (1996)