

1P086 NaCl 水溶液の結晶化過程とテラヘルツ分光

(分子科学研究所¹・NTT マイクロシステムインテグレーション研究所²)

○炭竈 享司¹・齊藤 真司¹・味戸 克裕²・久々津 直哉²

近年、NaClを内包する氷に特徴的な赤外スペクトルのピークが実験により1.6 THzに観測された[1]。このピークはNaClの濃度に依存するピーク強度を持つが、そのピークが分子のいかなる構造・運動に起因するのを実験のみから同定することは困難である。そこで、本研究では、分子動力学(Molecular Dynamics; MD)法を用いたシミュレーションにより、NaClを内包する氷の運動を観測し、そのテラヘルツスペクトルを理論計算し、実験で観測されたピークの起源を解明することを目的とした。

赤外スペクトルの計算には、NaClを内包した氷構造が必要となるが、その構造は実験的にも理論的にも解明されていない。そこで、本研究ではその構造を作成することから開始した。まず、結晶化の種となる5層の水構造を用意し、その周囲に水分子とイオンを配置した。200 Kの定温定積条件で長時間のMDシミュレーションをすることにより、結晶の成長を観測することが出来た。その様子を図1に示す。この図では、よく動く水分子ほど赤くなるように色付けしてある。シミュレーション開始時(0 ns)には、紙面左に種としておいた5層の水分子が蜂の巣状の結晶を形成している様子が見られる。この時間では、紙面右側の液層の水分子はよく動いていることが分かる。300 nsでは、結晶が約1層成長しており、液層の水分子の運動は小さくなっていることが分かる。800 nsでは、さらに約1層の結晶成長が観測され、2000 ns (= 2 μ s) に系全体の結晶化がほぼ完了している。通常、塩水を凍らせると、イオンが結晶の表面に追い出され、氷の表面に結晶のNaClが出来る。ところが、本研究では全ての方向に周期境界条件を課しているため、界面がなく、イオンは水中に捕捉されたままとなる。このように、実験で測定されているNaClを内包する氷構造を作成することに成功した。

塩を入れると水が凍りにくくなる現象は一般によく知られており、凝固点降下とよばれる。ところが、その分子論的原因については、これまで解明されていない。そこで、

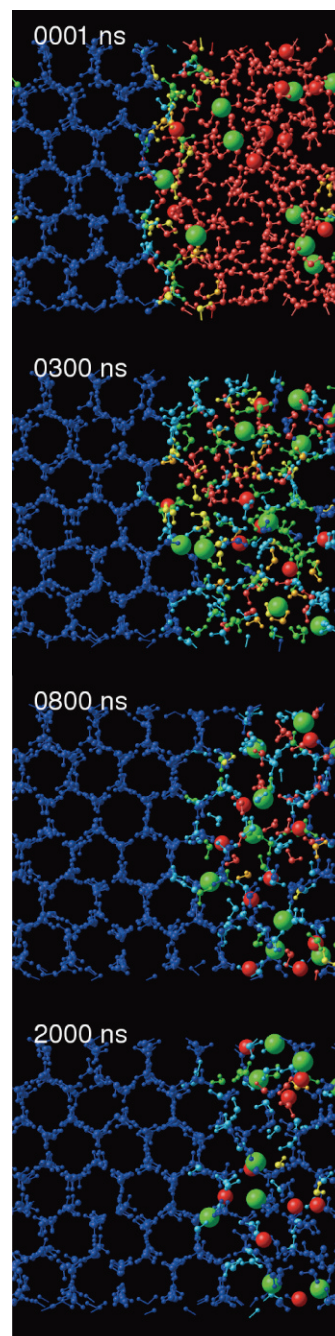


図1：結晶成長の様子。緑球、赤球は、それぞれCl⁻イオン、Na⁺イオンを表す。よく動いている水分子ほど赤くなるように色付けしてある。

NaCl水溶液が凍るのに必要な時間のイオン濃度依存性を調べた結果、予想されるように、イオン濃度が高くなるほど氷化に時間がかかった。氷化を促進する駆動力を調べるため、ポテンシャルエネルギーについて解析した。その結果、全ポテンシャルエネルギー(V)は時間とともに安定化しており、どの濃度でも V の安定化には水-水相互作用(V_{ww})の寄与が大きく、それにより氷化が進行することが分かった。低濃度(0.45 M)では、 V の振舞はほとんど V_{ww} によっており、イオン-水相互

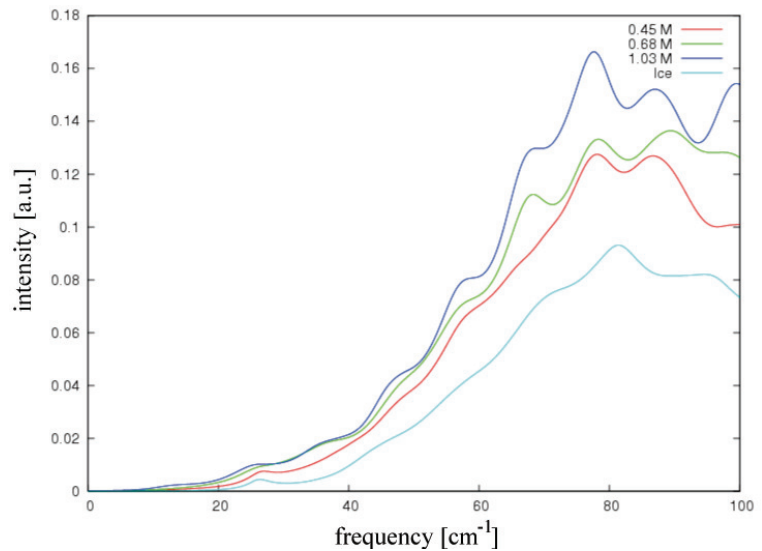


図2：テラヘルツスペクトル。水色がイオンの入っていない普通の氷のスペクトル。赤、緑、青は、それぞれ0.45, 0.68, 1.03 MのNaCl水溶液を内包する氷のスペクトル。

作用(V_{iw})の氷化への影響は小さい。一方、高濃度(1.03 M)では、 V_{ww} だけではなく、 V_{iw} の V への寄与も無視できず、結晶化の進行とともに V_{iw} は不安定化していった。これは、氷中の水分子が、水分子同士のエネルギー(V_{ww})が低い配置を取るようになるため、イオンに対してバルクにおけるようなエネルギー的に安定な配向を取りにくくなるからである。イオン濃度が高くなると、 V_{iw} の不安定化が大きくなり、これが凝固点降下の分子論的原因であることを解明した。本研究ではさらに、イオン近傍の水分子の動きやすさ、四面体度などについても調べている。

このようにして得られたNaClを内包する氷構造について計算した赤外スペクトルを図2に示す。NaCl濃度の上昇とともに、実験と同様、スペクトルの吸収強度が増していくことを確認した。さらに、スペクトルのピーク強度に、どのような成分が寄与しているのかを調べた。その結果、イオン濃度に依存している成分は、イオン近傍の結晶構造から乱れた水分子だけではなく、イオンそのものの成分が大きいことも分かった。現在、基準振動解析などを用いて、このピークにどのようなイオン・水分子の運動が寄与しているのかを調べており、当日発表する。

[1] R. Rungsaawang, Y. Ueno, and K. Ajito, *Anal. Sci.* **23**, 917 (2007).