

スリット型ナノ細孔中における塩化カルシウム水溶液の構造

(千葉大院理¹、信州大²)

○小嶋夏子¹、大場友則¹、加納博文¹、金子克美^{1,2}

【緒言】

ナノ細孔中に分子あるいはイオンを導入すると、バルクの液体および気体状態とは異なる構造を取ることが知られている¹⁾。特にナノ細孔中におけるイオン溶液の構造を理解することは、近年新規エネルギーデバイスとして盛んに研究されている電気二重層キャパシタの性能向上や、生物の機能調節に関わる生体内イオン輸送機構の理解等につながる重要な研究課題である。

イオン溶液のバルクの構造は、X線回折や中性子回折等の実験により多くの研究がなされている²⁾。また、RbBr水溶液を疎水性カーボンナノ細孔中に導入するとRb⁺の水和数がバルクの水和数に比べて20%減少することがX線吸収端微細構造の結果から示されている³⁾。しかし、ナノ細孔中におけるイオンの水和構造は十分解明されておらず、カルシウムやナトリウム、カリウムなど生体内で重要な働きをするイオンは信頼性の高い結果を得ることが困難である。分子シミュレーションを用いると、これらイオンの水和構造を解析することが可能である。本研究では、生体内イオンとして重要なCa²⁺のカーボンスリットナノ細孔中における水和構造を分子シミュレーションを用いて解析した⁴⁾。

【計算条件】

カノニカルモンテカルロシミュレーションを用いてナノ細孔中のCaCl₂水溶液の構造を得た。細孔径の範囲は0.5-1.0 nm、CaCl₂水溶液は濃度1.0 mol dm⁻³、温度303 K、計算回数は1×10⁷ steps 行った。イオンと水分子の相互作用はLennard-Jonesポテンシャルとクーロンポテンシャルを用いた。クーロン力は長距離に及ぶ強い相互作用が働くため、Ewald法により補正を行った。イオンのパラメーターはCaCl₂結晶の格子エンタルピーより決定し、水分子はTIP5Pポテンシャルモデル⁵⁾を用いた。細孔壁と吸着粒子間の相互作用はSteeleポテンシャルモデル⁶⁾を用いた。また、比較のためバルクも同様の条件で計算した。

【結果と考察】

CaCl₂水溶液の構造をみるために動径分布解析を行った。水分子内のO-O間、O-H間の動径分布関数をみると、バルク、細孔内とも同じ位置にピークが存在した。したがって、1.0 mol dm⁻³ CaCl₂水溶液の水分子間の構造は細孔径の違いによる変化はないと考えられる。しかし、Ca²⁺-O間の動径分布関数をみると、細孔径が小さくなるにつれてピークの位置が近距離側にシフトし、形状も鋭くなった。このことから、細孔径が狭くなると水分子はCa²⁺に強く引き付けられると言える。さらに、Ca²⁺に配位した水分子のO-O間の動径分布関数をみると(Fig.1)、バルクや細孔径1.0 nmではピークが0.30 nmと0.47 nmに現れたのに対し、細孔径0.5 nmではピークが0.28 nm、0.40 nm、0.49 nmと3つ現れた。Fig.2より、バルクや細孔径1.0 nmでは水和殻を形成している。最初のピークは隣り合った水分子に起因し、2つ目のピークはほぼCa²⁺を挟んで対角線上にある、水分子を1つ挟んだ隣の水分子に起因する。一方、細孔径0.5 nmでは水和構造が平面状になり、隣り合った水分子間の距離がバルクや細孔径1.0 nmにくらべて短くなっている。そのため、最初のピークが0.02 nm近距離側にシフトし、水分子を1つ挟んだ隣の水分子に起因するピークが0.40 nmに現れる。さらにCa²⁺を挟んで対角線上にある水分子に由来するピークが0.49 nmに現れる。

Ca^{2+} の水和数に着目すると(Fig.3)、細孔径0.6-1.0 nmでは7.5と一定値をとり、バルクでの値6.9よりも若干多くなった。また、 Ca^{2+} に対する Cl^- の配位数をみると、細孔内では0.6となり、バルクの値1.1の半分になった。このことから、細孔内においてイオンはイオン対を形成するよりも、水和構造を形成した方がより安定であるということが示唆される。しかし、細孔径0.5 nmで水和数が5.4と大きく減少した。これは、細孔が狭くなると水分子の配位できる空間が制約されるためである。以上のことから、制約された空間でより多くの水分子が配位するため、狭い細孔内では Ca^{2+} 周辺の水分子がより秩序だった構造をとると考えられる。

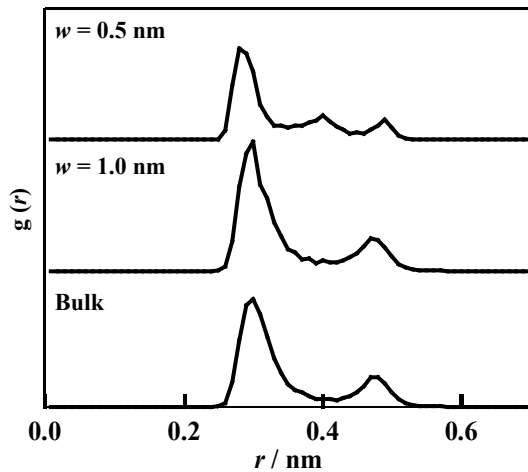


Fig.1 Ca^{2+} に配位した水分子のO-O間の動径分布関数

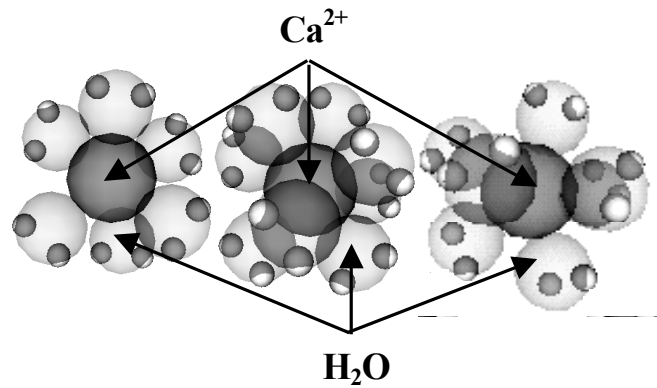


Fig.2 Ca^{2+} の水和構造

左:細孔径0.5 nm, 中:細孔径1.0 nm, 右:バルク

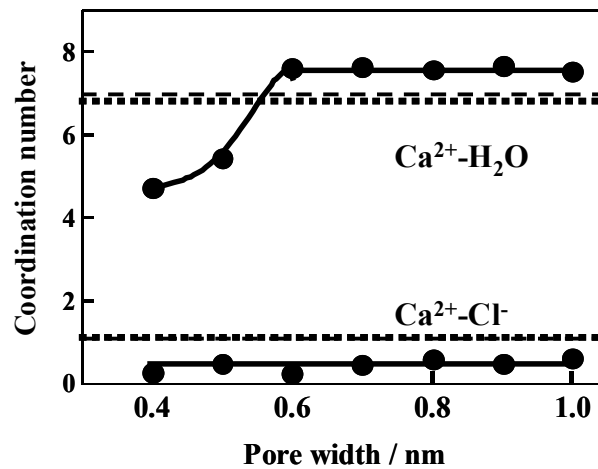


Fig.3 Ca^{2+} の細孔径に対する配位数

破線はバルクにおける値を表す

【参考文献】

- 1) Kaneko, K.; Ohba, T.; Ohkubo, T.; Utsumi, S.; Kanoh, H.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Adsorption* **2005**, *11*, 21.
- 2) Ohtaki, H.; Radnai, T. *Chem. Rev.* **1983**, *93*, 1157.
- 3) Ohkubo, T.; Konishi, T.; Hattori, Y.; Kanoh, H.; Fujikawa, T.; Kaneko, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11860.
- 4) Ohba, T.; Kojima, N.; Kanoh, H.; Kaneko, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12622.
- 5) Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 8910.
- 6) Steele, W. A. *Surf. Sci.* **1973**, *36*, 317.