

塩基性水溶液表面での OH^- のふるまい

(東北大院・理) ○今村貴子、石山達也、森田明弘

[はじめに]

電解質水溶液表面でのイオンの分布やイオンに対する水和の様子は、構造が等方的なバルク部分とは異なる。大気中のエアロゾル表面で気体分子が起こす不均一反応は、表面が特別な反応場となりうることを示す格好の例である。このような反応の分子レベルの機構を明らかにするためには表面の構造を知ることが必要である。まずは、一種類の電解質を含む水溶液の表面構造に迫ろうとする試みがなされてきた。

振動和周波発生 (SFG) 分光法では、界面における分子の振動に由来するシグナルを見ることができ、分子の置かれた環境の違いは周波数のシフトや強度の増減となってあらわれる。これまでにさまざまな水溶液表面に対して SFG 分光が行われ、その結果は、水溶液の表面は電解質の種類によって異なる水和環境であるということを示唆している。液体は複雑に相互作用しあった多数の分子からなるため、スペクトルは、連続的に周波数がシフトしたシグナルが重なり合ったものと考えられる。そのため、直接に具体的な分子の構造とスペクトルのシグナルを結びつけることは多くの場合容易でない。

我々は、SFG スペクトルを分子動力学シミュレーション (MD) のトラジェクトリから抽出する方法を考案した。以来、いくつかの水溶液表面にその方法を適用し、水表面でイオンがどのような環境を作り出し、水の構造に変化をもたらしているのかを説明してきた。重いハロゲンイオンであるヨウ化物イオン I^- を含む水溶液のシミュレーションでは、スペクトルの測定値を計算から再現でき、スペクトルの変化が I^- イオンが表面に出ることに起因するという MD による予想の妥当性を示した。また、酸の水溶液では、水和したプロトンが水溶液表面に多く存在するとの MD での予想と、測定された SFG スペクトルの形状変化を関係づけることに成功した。

水酸化物イオン OH^- は水の自己解離から生ずるプロトンと相補的な関係にあり、水の表面構造に迫るためにはその表面傾向を知ることが欠かせない。NaOH 水溶液表面での SFG スペクトルが測定されており、純水のスペクトルと差異があるが、その分子構造との関係について決定的な根拠が示されていない。我々は、MD シミュレーションを用いて NaOH 水溶液表面をモデル化し、測定された SFG スペクトルがどのような表面の分子構造と結び付いているか、とりわけイオンが作る水和環境やイオン自身の分布との関係を明らかにする。

[シミュレーション]

本研究では、NaOH 水溶液表面の MD シミュレーションを行った。これまでに我々が開発してきた水モデルに合わせ、振動かつ分極モデルの OH^- を構築した。分極の方式は水分子と同じく Charge Response Kernel で、相互作用点は原子上のほか、酸素原子の周囲に三点設け、周囲の環境によって刻々と変化する電荷を置いた。これによって OH 軸以外の方向に分極できるため、三次元的な誘起双極子モーメントの様子を表現できる。

水と各イオン合わせて 700 個、およそ 2mol/l の濃度で、三次元周期境界条件のもとで気液界面を生ずるスラブ配置によってシミュレーションを開始した。図 1 にシミュレーションから得られた水やイオンの密度分布図と、水酸化物イオンの界面付近での向きを表す $\cos \theta$ の平均値 (θ の定

義は図中央のパネル)を示す。このモデルにおいては、水酸化物イオンは密度分布にピークを持たず、表面に積極的に現れることはない。しかし、 $\cos \theta$ の平均値をみると、表面 ($z=0\text{\AA}$) の付近で値が 1 に近く、気相に水素を向け起立した姿勢を好んでいることが分かる。

現在 SFG スペクトルの計算を進めている (図 2 右)。純水と比較したときの減少傾向を再現した。NaOH 水溶液界面の分子構造とスペクトルの変化の関係についてなど、詳細は当日報告する。

[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・ナノ拠点の支援により実現した。

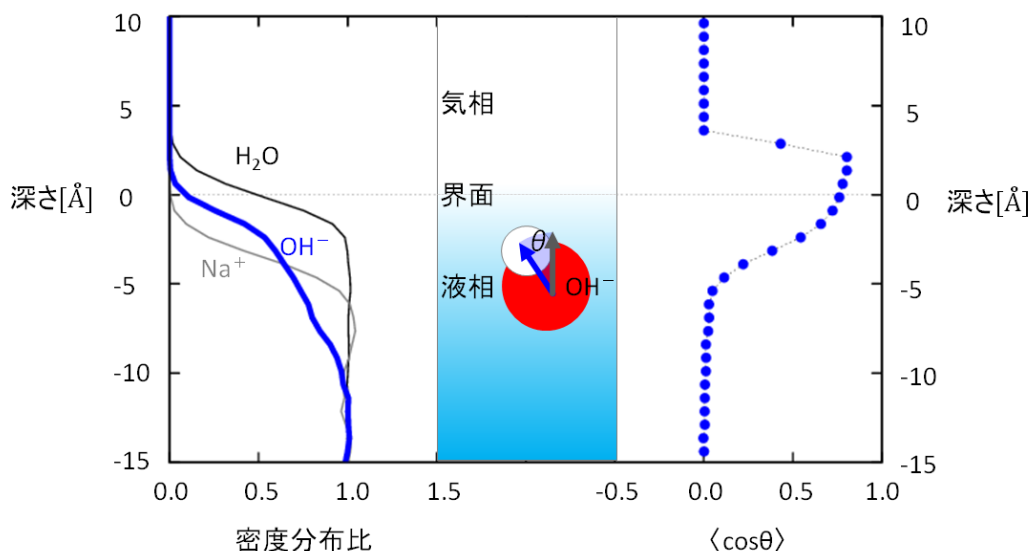


図 1 (左) NaOH 水溶液構成化学種の界面位置からの深さに対する密度分布図。
 (中央) 水酸化物イオン OH 軸と界面に垂直な向きへのなす角 θ の定義。
 (右) $\cos \theta$ の平均値の深さに対する分布。

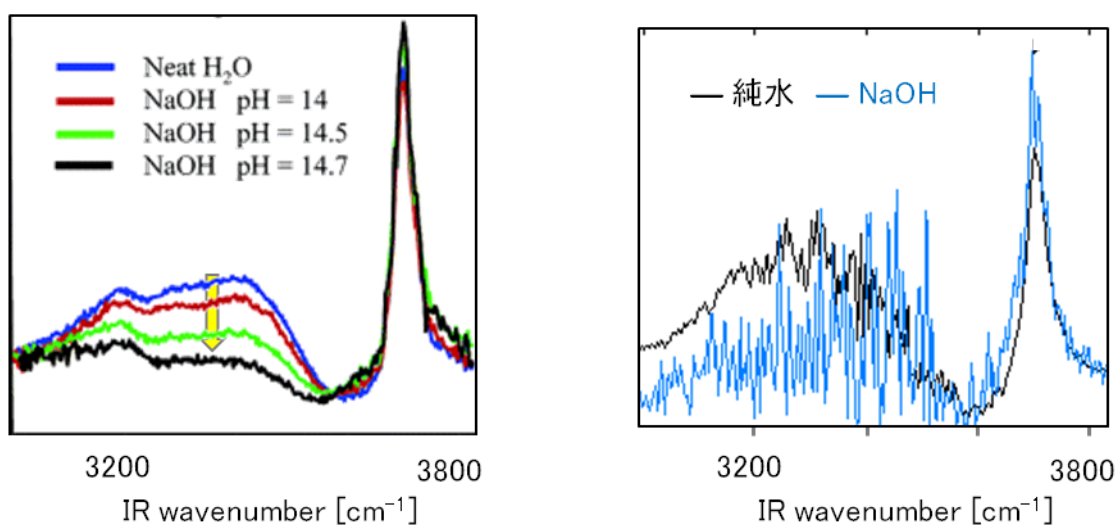


図 2 NaOH 水溶液表面の SFG スペクトル。
 (左) Tarbuck らによる測定値。 [*J. Am. Chem. Soc.* **128** 14519 (2006)]
 (右) 本研究における計算値。