

## 2E05

電解質水溶液の表面構造と和周波スペクトルへの埋もれたアニオンの効果

(東北大院理) ○今村貴子、水越祐里、石山達也、森田明弘

【序】2000年のJungwirthとTobiasの分子動力学シミュレーションによるハロゲン化ナトリウム(NaX)水溶液表面の研究<sup>[1]</sup>を皮切りに、水溶液表面における分子像がより鮮明になりつつある。分子シミュレーションでは、実際には見ることができない液体表面での分子の像を見ることができ、これまでにヨウ化物イオン ( $I^-$ ) などの大きなハロゲンアニオンや水和プロトン ( $H_3O^+$ ) など、表面活性の高いイオンがあることを予想している。

界面選択性のある観察手法である和周波発生分光法 (SFG) によって、水表面の分子振動に由来するスペクトルが得られる。このスペクトルは、電解質の添加によって変化し、その種類によって変化の様子が異なる。水表面での水素結合構造の様子はイオンの存在により変化し、これがスペクトルに現れている。純水と比較すると、 $I^-$ や $H_3O^+$ の含まれる水溶液では、それぞれSFGスペクトルの強度が増加したが、スペクトルのみから分子構造を言い当てることはできなかった。

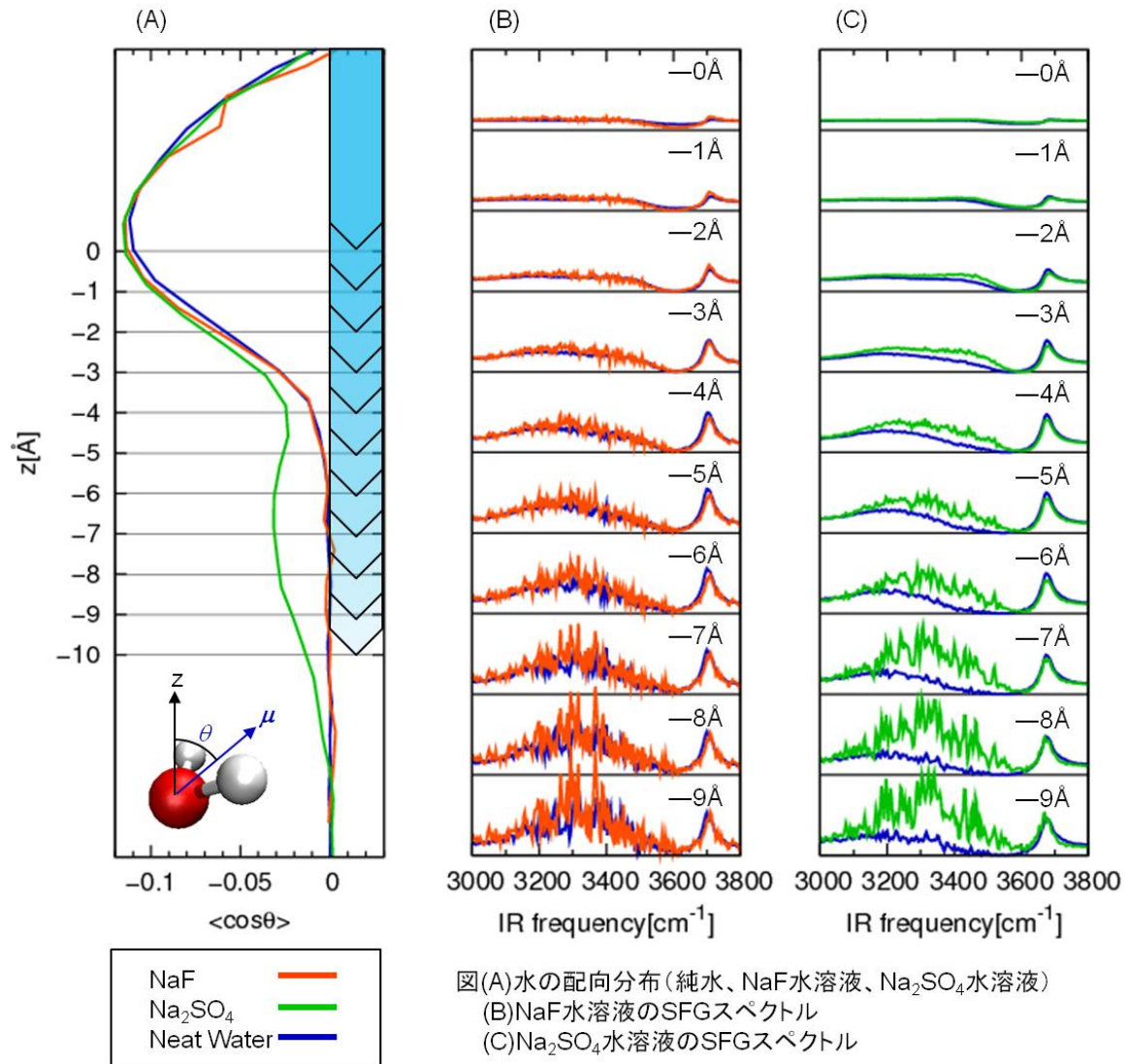
我々はこのスペクトルと分子構造の関係を明らかにすべく、MDの分子運動を基にSFGスペクトルを非経験的に求める手法を開発した。これによって、 $I^-$ や $H_3O^+$ といった表面活性の高いイオンがある場合には、それらとカウンターイオンの表面への親和性の差のために表面で電気二重層が生じること、これが水分子の配向変化を引き起こし、SFGの強度変化となって現れているということを実証した<sup>[2]</sup>。

NaX (X=F, Cl, Br, I)の水溶液表面のMD計算のシリーズ<sup>[1]</sup>の中で、フッ化物イオン  $F^-$ は唯一表面に出てこない。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も、二価のアニオンのため、水和による安定化を求めて溶液内部にとどまろうとする<sup>[3]</sup>。どちらも水表面に現れないという共通点を持っているが、SFGスペクトルの形状変化は全く異なる。NaFの場合はほとんど純水の場合と変わらない<sup>[4]</sup>か、わずかな減少が見られる<sup>[5][6]</sup>が、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の場合は顕著な強度増加が認められる<sup>[3]</sup>。水に埋もれたアニオンが水表面構造に何ら影響しないとは限らないのである。両者の違いは何か。本研究では、NaFとNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の水溶液表面における $F^-$ とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の埋もれたアニオンの構造とSFGへの効果を比較する。

【計算】NaF (0.92M) およびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.0M) 水溶液の表面を再現するMDシミュレーションとともに、SFGスペクトルの計算を行った。水とそれぞれのイオンは、分極と分子振動が可能なモデルで、分極方法はCharge Response Kernelモデルによった。水とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の力場は文献[7]のモデルを用い、Na<sup>+</sup>とF<sup>-</sup>の分極モデルは本研究において作成した。

【結果】水の双極子モーメントベクトルと界面鉛直方向のなす角のコサインの平均値の、深さに対する分布を図(A)に示した。この量は水の配向を代表している。zが正值の領域は気相、zが負値の領域は凝縮相を表す。純水(濃青)では、界面(z=0)付近で負値をとる特徴があり、z=-6Å以下の領域では、配向性が失われているため値0を取る。NaF(橙色)の場合はほとんどまったく配向に変化がなかった。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(緑色)では、表面近くはあまり変化がな

いが、 $z = -3\text{\AA}$ 以下の領域でも負の値が続いている。この配向変化の様子はSFGスペクトルにも現れている。気相全体を含み、凝縮相内部のある深さまでをサンプリング領域として、終点の深さを変えてとったSFGスペクトルを図(B)(C)にプロットした。配向変化の見られなかったNaFの場合は図(B)、どの深さ領域でも純水と比べてスペクトルの形状変化はほとんどない。一方で $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (図C)ではより深い領域まで含むデータほど、スペクトル強度が純水と比べて増加した。詳細は当日報告する。



図(A)水の配向分布(純水、NaF水溶液、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液)  
 (B)NaF水溶液のSFGスペクトル  
 (C) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液のSFGスペクトル

【謝辞】本研究は文部科学省次世代スーパーコンピュータープロジェクトの支援により実現した。

【文献】 [1] Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10468.

[2] Morita, A.; Ishiyama, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5801.

[3] Gopalakrishnan, S. *et al. J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 8861.

[4] Liu, D. *et al. J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 2252.

[5] Raymond, E. A.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5051.

[6] Feng, R. *et al. J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 134710.

[7] Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 13704.