

固液界面近傍でのイオン水和殻の振動分光と吸着ダイナミクスの解明

(東北大院・理) ○添田英司,石山達也,森田明弘

【序】

水溶液中のイオンは周囲に水和殻を形成し、その性質や構造は溶質によって大きく異なる。疎水性イオンの場合、自身は水分子と相互作用しにくく、第一溶媒和圏に形成される水素結合は通常の水分子が形成するもの比べて安定であることが知られている⁽¹⁾。他にも種々の実験によって疎水性物質周りの性質が調べられている⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

そして近年、山方らによって電極界面近傍における水和殻の吸着ダイナミクスに関する分光学的実験が報告された⁽⁶⁾。電極界面近傍での水和殻のダイナミクスは電気化学反応とも密接に関わり、ミクロな視点での解析も興味深い。本研究は、山方らの実験を想定した分子動力学シミュレーションを行い、イオン水和殻の吸着ダイナミクスの解析を目的とする。

【方法】

本研究で想定する実験では、疎水基 CO の吸着した Pt 電極を持つ電解セルにカチオンを含む水溶液を入れ、これに電圧をかけ電極にカチオンを引きつけ、電極近傍の赤外吸収スペクトル(表面増強赤外吸収スペクトル⁽⁷⁾)を測定している。そこでシミュレーションでは、カチオンとしてテトラプロピルアンモニウムイオン(TPA⁺),テトラエチルアンモニウムイオン(TEA⁺),ナトリウムイオン(Na⁺)を用い、この水溶液に電場をかけることでスペクトルが測定された電極近傍の環境を再現した。

今回用いた解析手法は主に次の 2 つである。

1 つは電極へ吸着する際の活性化エンタルピーの計算である。まずカチオンと電極の距離を変化させながら、熱力学的積分法により活性化自由エネルギーを得る。加えて自由エネルギーの温度依存性から活性化エントロピーと活性化エンタルピーを得る。この活性化エンタルピーは水和殻の吸着速度の温度変化を決める因子であり水和殻強度の指標になるだけでなく、実験でも求められるため定量的な比較を行うことが可能である。

もう 1 つは吸着に伴う赤外吸収スペクトルの変化の計算である。水和殻はバルクと異なる吸収を示すことから、赤外吸収スペクトルによって水和殻の存在が確認できる。そしてカチオンが吸着する際のスペクトル変化から水和殻の吸着ダイナミクスを解析する。またシミュレーションでは水和殻水分子に限定してスペクトルを測定することができるため実験結果の解釈も行うことができる。

【結果と考察】

図1には、Pt電極に吸着したCOの酸素原子とカチオンの重心との距離を横軸にとった自由エネルギー曲線を示してある。この結果から3つのカチオンに共通して水和殻の崩壊に0.5～1.0kcal/molのバリアが存在することがわかる。そしてその大きさはイオンにより異なり、水和殻の強度が異なることを意味している。またTPA⁺、TEA⁺とNa⁺ではCOの近傍での振る舞いが大きく異なっている。これはNa⁺は親水性であり水和されている方が安定であるのに対し、TPA⁺、TEA⁺はより疎水的かつCOも疎水的であることから疎水効果によりCO近傍で安定であると考えられる。

活性化エントロピー及び赤外吸収スペクトルは現在計算中であり、詳細は当日発表する。

【謝辞】

本研究では豊田工業大学山方准教授、北海道大学触媒化学研究センター大澤教授に資料を提供して戴くとともに有益なご討論ご助言を戴いた。ここに感謝の意を表す。

【参考文献】

- (1) J.Turner, A.K.Soper, *J.Chem.Phys.* **101**, 6116 (1994)
- (2) A.H.Narten, S.Lindenbaum, *J.Chem.Phys.* **51**, 1108 (1969)
- (3) J.L.Green, M.G.Sceats, A.R.Lacey, *J.Chem.Phys.* **87**, 3603 (1987)
- (4) J.Stangret, T.Gampe, *J.Phys.Chem.B* **103**, 3778 (1999)
- (5) P.A.Pieniazek, J.Stangret, *Vib.Spectrosc.* **39**, 81 (2005)
- (6) A.Yamakata, M.Osawa, *J.Am.Chem.Soc.* **131**, 6892 (2009)
- (7) M.Osawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **70**, 2861 (1997)

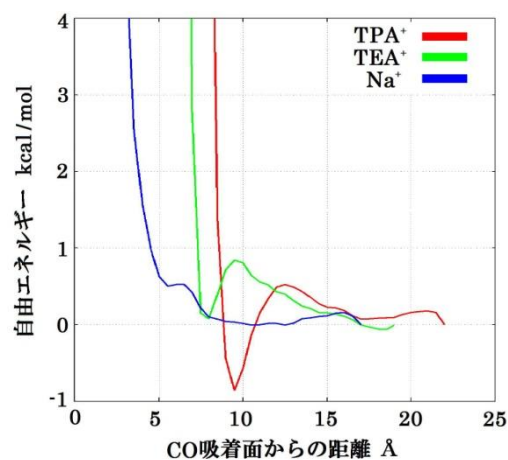


図1 イオン-CO吸着面間距離についての自由エネルギー曲線