

3P058

水表面構造に対するイオンの多様な効果

—界面和周波分光の計算化学的解析—

(東北大院・理) 今村 貴子, 水越 祐里, 石山 達也, 森田 明弘

Various ionic effects on water surface structure

-computational analysis of Sum Frequency Generation spectra-

(Tohoku Univ.) Takako Imamura, Yuri Mizukoshi, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

【はじめに】 電解質水溶液表面における分子レベルでのイオンの分布は、直接に観測することが困難であるために長らく未解明の問題で、一般に表面での濃度は小さいとされてきた。しかし2000年代に Jungwirth と Tobias が  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  を含む水溶液表面での MD シミュレーションを行い、 $F^-$  は水溶液の最表層には現れないが、原子番号が大きくなるにつれて表面活性種のようにふるまい、 $I^-$  は最表層に集まるという計算結果を報告した[1]。この理論予測に触発されて液体表面の実験研究も進展し、液体表面の分子配向を鋭敏にとらえる和周波発生 (SFG) 分光によって様々な水溶液表面のデータが蓄積されてきた。しかし、SFG スペクトルから表面のイオン分布や変化した水構造を一意的に解釈することは容易ではなく、そこで我々は MD シミュレーションでの界面構造をもとに SFG スペクトルを直接計算する手法を開発し、応用を進めてきた。 $I^-$  や  $H_3O^+$  の表面活性イオンを含む場合は、相対的に表面活性の低いカウンターイオンと電気二重層をなすことによって、表面の水分子を配向させ、SFG スペクトルの変化の要因となることを明らかにした。

一方で、表面不活性なイオン種だけを含む電解質水溶液の場合にも、SFG スペクトルは純水の場合とも異なる多様な変化を示すことが知られている。この結果は最表層だけのイオン分布ではなく、ある厚みにわたる構造変化を SFG スペクトルがとらえていることを示している。本討論会では、 $Na_2SO_4$ 、 $NaF$ 、 $NaOH$  の三種の電解質の水溶液を取り上げる。どれも表面不活性なイオンからなり、最表層での水構造にはほとんど変化をもたらさないように見えるが、SFG スペクトルの変化についてそれぞれに、強度増加、強度をほとんど変えない、強度減少という全く異なる結果が報告されている。これらの水溶液において、イオンによる水分子の構造変化を詳細に明らかにした[2]。

【手法】  $Na_2SO_4$ 、 $NaF$ 、 $NaOH$  の水溶液表面について、電子分極かつ分子内振動を含めた MD シミュレーションを行った。分極に関しては Charge Response Kernel モデルもしくは Point Dipole モデルを用いた。MD 計算の詳細は文献[2]を参照のこと。計算された SFG スペクトルは実験結果の特徴を再現し、MD 計算の構造の妥当性を保証している。

【結果】 上記三種の電解質水溶液に含まれるどのイオン ( $Na^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $F^-$ 、 $OH^-$ ) も、水表面での分布はバルク中よりも小さいという結果を得た。しかしながらその中でも表面から強く反発

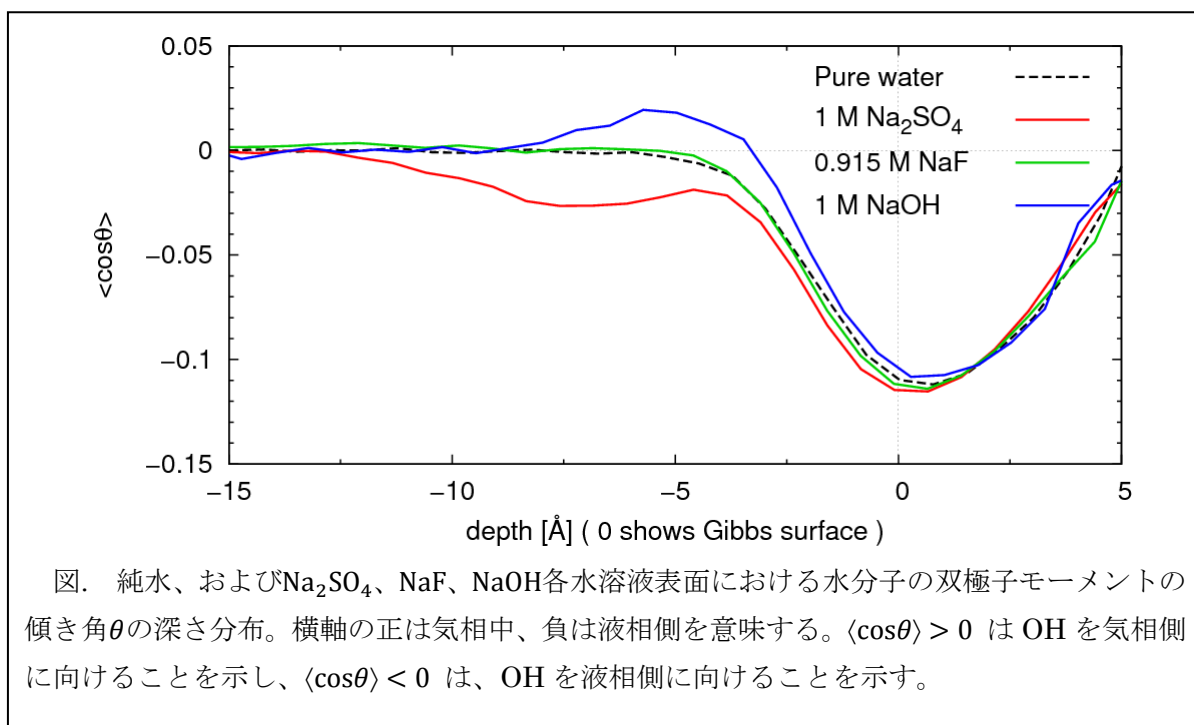
されるもの、弱く反発されるものとあり、その程度は $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- \sim \text{Na}^+ > \text{OH}^-$ の通りであった。三種の電解質水溶液では、最表面の水分子の配向はほとんど変わらなかったが、水の配向の差異は比較的内部の領域に見られた。

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**水溶液では、電気二重層が比較的深い領域で生成するために、水分子が双極子モーメントを凝縮相に向ける配向がその付近まで残っていた。それによって SFG スペクトルの強度が増加することが説明された。

**NaF**では、 $\text{Na}^+$ と $\text{F}^-$ の界面活性がほぼ等価であるため、明確な電気二重層が形成されない。そのため水の配向も変化せず、SFG スペクトルの変化も起こらなかった。

**NaOH**水溶液の表面では水の双極子モーメントが気相側を向く構造が促進された。純水表面の水分子が持つ配向構造と反対向きであり、SFG スペクトルの強度変化は減少となった。

最表面に出ることを好まないこれら三種の電解質は、アニオンとカチオンの組み合わせによって水表面の内部に形成される電気二重層構造がそれぞれに特徴的なものになり、水の配向構造もそれぞれに多様であることが明らかになった。図は水分子の配向分布を表す。配向の違いは、水のギブズ面よりも $-5 \text{ \AA}$ 付近の比較的内部の領域で生じていることを示している。



【謝辞】 産総研の宮前孝行博士、Tufts 大学の M. J. Shultz 教授、Ohio State University の Aaron Jubb 博士の諸氏には、本研究について意義深い議論をさせていただいた。ここに御礼申し上げます。

#### 【参考文献】

- (1) P. Jungwirth, D. J. Tobias, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 1259.
- (2) T. Imamura, Y. Mizukoshi, T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 11082.