

分子動力学法による電解質水溶液界面構造と 和周波発生スペクトル計算

(分子研) 石山達也, 森田明弘

【序】和周波発生(sum frequency generation, SFG)分光は、反転対称性を有するバルク領域で禁制、それが破れる界面領域で許容である 2 次の非線形振動分光法であり、これまで純水界面における水分子に対する dangling OH の実験的検証など他の実験方法では検証することが困難な界面構造に関する様々な問題を明らかにしてきた。実験で観測される和周波発生スペクトルは単分子層レベルの感度で表面分子構造を反映するが、そのスペクトルがどのような表面構造に起因して発生するのかという問題はしばしば議論の対象となる。特に、単成分系と比較して他成分系の表面構造を和周波発生スペクトルのみから推測する場合、スペクトルに対する不確定要素が多く含まれるという点で、その解釈が困難になってくることは言うまでもない。近年、大気科学分野における諸問題と相まって、電解質水溶液界面構造が和周波発生分光法によって調べられている中で、まさに上述の問題が大きなボトルネックとなっている。本研究では分子シミュレーションを用いた和周波発生スペクトルの精密な理論計算[1]を行うことにより、スペクトルと界面構造との関係を第一原理的立場から明らかにすることを目的としている。

我々がまず最初に注目する系は、ハロゲン化ナトリウム水溶液界面である。イオンは水溶液界面で枯渇しているという描像は、熱力学、連続誘電体理論から得られる結論であるが、近年、分子サイズと分極率が大きなアニオン(Γ^- など)は、むしろ表面溶媒和することが分子シミュレーションにより示された[2]。一見矛盾している後者の主張の妥当性を検証すべく、NaI 水溶液に対する和周波発生スペクトルが 2004 年に 2 つのグループによってほぼ同時期に報告された。問題となっている点は、実験で得られた 2 つのスペクトルはほとんど同様であるにもかかわらず、Raymond と Richmond[3]はイオン表面溶媒和に関して否定的、Liu ら[4]はそれに肯定的な解釈を与えていることである。我々は、この問題を解決すべく、振動(Flexible)かつ分極(Polarizable)モデルを用いた 2.1M NaI 水溶液の分子動力学シミュレーションを行い、その系の和周波発生スペクトルを計算した。

【計算結果】

図 1 に、計算された NaI 水溶液界面での各成分に対する密度分布を示す。ここで、横軸は界面垂直方向の座標を表しており、原点を水のギブス分割面位置としている。縦軸はそれぞれの成分のバルク密度で無次元化されている。本シミュレーション結果は、表面近傍における Γ^- の密度のピークを示しており、これはアニオンが表面溶媒和されることを意味している。さらに、表面下層におい

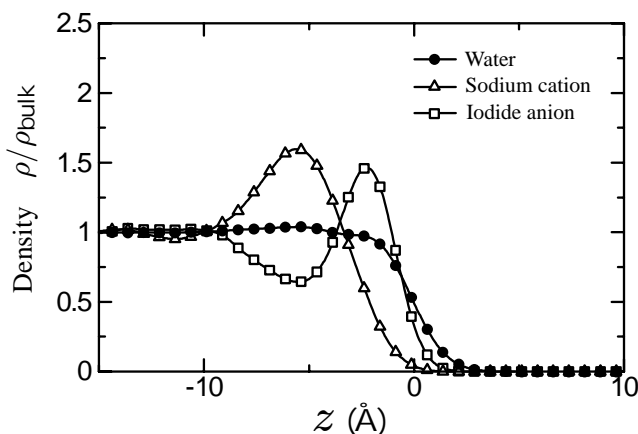


図 1 : NaI 水溶液界面での水分子、カチオン、アニオンに対する密度分布。

て Na^+ の密度にもピークが見られ，表面近傍に厚さ約 3 \AA の電気二重層が形成されていることがわかる．この結果は，他のシミュレーション結果[2]とほぼ同様である． NaI 水溶液表面近傍に形成される電気二重層は，純水表面と比較して溶媒水分子の配向を大きく乱すことが，水分子の永久双極子の配向分布を調べることにより理解される．いま，水分子の永久双極子ベクトルと界面垂直方向とのなす角を θ と定義する(図2の挿入図をみよ)．純水， NaI 水溶液における $\langle \cos \theta \rangle$ の分布を，図2に示す．純水に対する結果(黒丸)をみると，ギブス面よりも蒸気相側で双極子は蒸気相側を，それよりも凝縮相側で双極子は凝縮相側を向いていることがわかる．一方， NaI 水溶液の場合には，ギブス面よりも凝縮相側で水双極子が蒸気相側を向いていることがわかる．これは，上述の電気二重層の影響である．このような NaI 水溶液に対する表面構造の劇的な変化が，和周波発生スペクトルとどのように関係するかが，明らかにすべき重要な問題である．図3に，純水， NaI 水溶液に対する計算された和周波発生スペクトルを示す． 3700 cm^{-1} あたりに水分子の dangling OH 伸縮振動に起因した鋭いピーク， 3400 cm^{-1} あたりに hydrogen bonding OH 伸縮振動に起因したブロードなピークが見られるが， NaI が混ざることにより後者のスペクトルが若干強く出ていることがわかる．この結果は，実験結果(図3の挿入図)とよく一致する．したがって，本研究結果はイオン表面溶媒和に対して肯定的な結果であるといえる．和周波発生スペクトルは，従来，水分子の配向構造と強く関係すると考えられてきたが，その考え方は図2に示す表面構造の劇的な変化と，図3に示すスペクトルの変化が定量的に結びつかない．詳細な解析によると，和周波発生スペクトルには，分子そのものから発生するスペクトル成分のほかに，分子間双極子振動相関に起因する成分が含まれることがわかり，特に NaI 水溶液の場合には後者の寄与が大きいことがわかった[5]．

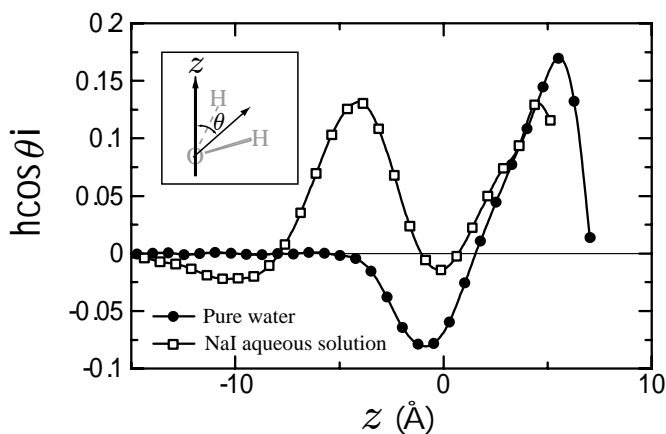


図2：純水， NaI 水溶液界面での水分子の双極子配向分布．

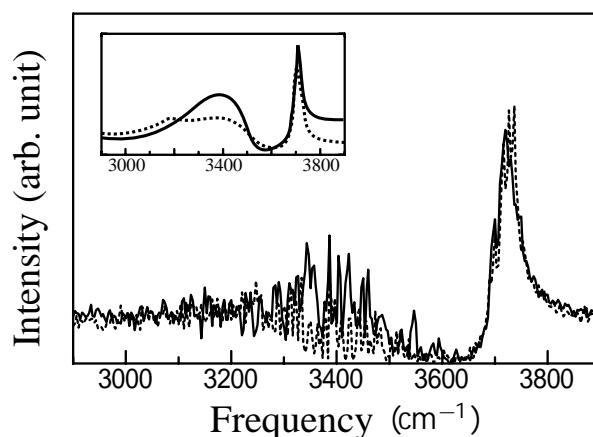


図3：純水(破線)， NaI 水溶液(実線)に対する ssp 型分極のSFGスペクトル．左上の挿入図は実験結果[3]．

【参考文献】

- [1] A. Morita and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 673 (2002).
- [2] P. Jungwirth and D. J. Tobias, *Chem. Rev.*, **106**, 1259 (2006).
- [3] E. A. Raymond and G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5051 (2004).
- [4] D. Liu, G. Ma, L. M. Levering, and H. Allen, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2252 (2004).
- [5] T. Ishiyama and A. Morita, submitted for publication.