

業績紹介：水溶液表面の SFG 分光解析手法の開発および 塩基性水溶液表面での OH⁻ イオン分布

石山 達也 (富山大工・A01 計画研究分担者)
森田 明弘 (東北大理・A01 計画研究代表者)

論文題目："Theoretical Studies of Structures and Vibrational Sum Frequency Generation Spectra at Aqueous Interfaces"

著者：T. Ishiyama, T. Imamura, and A. Morita*

雑誌巻号：Chem. Rev., **114**, 8447-8470 (2014).

論文題目："Molecular Dynamics Analysis of NaOH Aqueous Solution Surface and the Sum Frequency Generation Spectra: Is Surface OH⁻ Detected by SFG Spectroscopy?"

著者：T. Imamura, T. Ishiyama, and A. Morita*

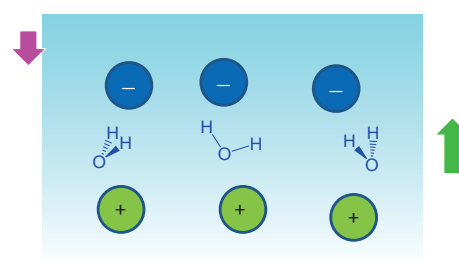
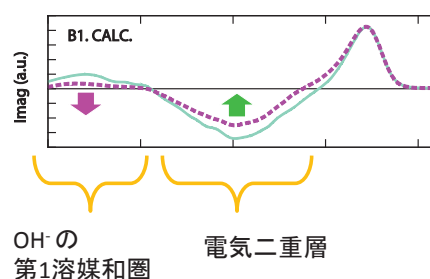
雑誌巻号：J. Phys. Chem. C, **118**, 29017-29027 (2014).

水の中に溶けた電解質は、一定の割合で電離してイオンとなることは、高校の教科書にも書かれている。しかし水の表面ではどうなっているのか？ これに関しては長年にわたって、イオンは表面近くには少ないと信じられてきた。しかし 2000 年代に入って Jungwirth と Tobias は分子動力学(MD)シミュレーションによって、ある種のイオン(F⁻, Br⁻ など)はむしろ表面活性であると予想し[1]、これまでの常識を覆す予想として、その実験的な検証が待たれていた。界面和周波発生(SFG)分光は、表面での電気二重層構造を敏感に捉える有力な手法の一つであるが、得られたスペクトルから分子レベルの界面構造を同定するには、しばしば混乱が残されていた。一方、我々の研究グループでは MD シミュレーションによって SFG スペクトルを非経験的に計算する理論的な方法論を提案し、開発を進めてきた。我々の MD 計算に基づく SFG 分光の詳細な説明は、上の問題の解明を含めて、水や電解質水溶液の界面構造を信頼性をもって明らかにする上で、多くの成果をあげてきた。上の Chem. Rev. の総説は、我々の研究グループでの水、氷や水溶液など水溶性界面の構造に関する成果をまとめたものである。

後者の J. Phys. Chem. C の論文では、上の総説の中で残された課題の一つであった塩基性水溶液界面の構造を取りあげた。これは水表面の酸性度という未解決の問題とも関係しており、水表面における H₃O⁺ と OH⁻ のバランスを解明する上でも重要な知見となる。水表面

には H₃O⁺ は集まりやすいことは、分子科学の業界ではこれまでの研究を通してほぼ確立された知見となっている。しかし OH⁻ の水表面での分布は、理論・実験とも多くの見解があって統一に至っていなかった。このような場合、異なる手法を比較する多面的な検証が求められ、我々は NaOH 水溶液表面の SFG 分光を MD によって検討した。

水と 1.2M NaOH 水溶液へのヘテロダイン SFG 測定によると、水素結合 OH の低振動数(3000-3200 cm⁻¹)と高振動数(~3400 cm⁻¹)側で、電解質は Im[χ⁽²⁾]に反対向きに摂動を与えることが報告された[2] (下図)。通常イオンの摂動の向きは、電気二重層の向きで決まると考えられるが、その常識では振動数の違う領域で反対向きに摂動が生じることは説明できない。本研究の結果、後者は電気二重層の効果であるが、前者は OH⁻ の第 1 溶媒和圏に特有のものであることを明らかとした。これは OH⁻ が表面に露出しているときには現れず、OH⁻ が埋もれたイオンであることの証拠を示している。



(上) 水(緑)と NaOH 水溶液(マゼンタ)の Im[χ⁽²⁾](ssp) スペクトルの計算。(下) 表面構造の模式図。

引用文献

[1] P. Jungwirth and D. J. Tobias, *Chem. Rev.*, **106**, 1259-1281 (2006).

[2] C. Tian et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13033-13039 (2008).