

和周波発生分光でプローブされる水溶性界面の電気二重層構造

(東北大院理、分子研) 石山達也、○森田明弘

amorita@mail.tains.tohoku.ac.jp

界面構造を分子レベルで観測する実験手段として、2次の非線形光学過程に基づく可視—赤外の和周波発生分光は、近年広く用いられるようになった。大気圧下の表面や液体表面を観測する手段としては特に有効であり、固体表面科学はもとより、触媒化学、高分子化学、電気化学、大気化学など多くの関連分野への展開が図られている。本グループでは分子軌道計算に基づく分子モデリングと分子動力学計算に基づいて和周波発生スペクトルを非経験的に計算し、理論的に解析する手法を開発してきた。本研究では近年注目されている電解質水溶液界面の構造解析について報告する。

電解質水溶液界面において、表面張力の濃度依存性の実験事実や誘電体モデルによる鏡像電荷の理論によって、イオンは水溶液界面から遠ざかる傾向があると長年信じられてきた。しかし近年の分子動力学シミュレーションでは、Br⁻やI⁻などのように大きくて分極率の大きいアニオンは界面から露出する状態が安定であると予想されており、大きな議論を呼んでいる。実験的に液体表面を観測する手段が乏しいことが検証を困難にしているが、その問題を解決する上で界面和周波発生分光は非常に有力な手段である。近年その実験結果が報告されたが、同様の実験結果に対して相異なる解釈と結論が両立しており、十分な解決に至っていない。そこで理論計算との比較に基づいて曖昧さのない解釈を与えることを試みた。その結果、分子シミュレーションと界面和周波分光実験との間に矛盾のない解決が得ることができた。とくに(1)界面の非線形感受率が表面分子の数密度と分子配向の積で表わされる ($\chi \approx N\langle\beta\rangle$) という従来からの前提が、水溶液界面では顕著に破れること、および(2)偏光面の違いによって界面構造の見え方が大きく違い、通常誘電体表面で多く用いられる ssp 偏光ではなく、とくに sps 偏光の測定は電気二重層構造に敏感であること、を明らかにした。

また HCl, HI 溶液など酸解離する水溶液の和周波分光の測定では、NaCl, NaI 水溶液とは異なった特徴を示すが、これらが界面構造に対してもつ意味の解釈は直感的に容易ではなかった。これらの系の和周波スペクトルを分子シミュレーションで計算することによって実験結果を再現し、酸水溶液中でのスペクトルの違いは、酸解離したプロトンが表面に露出する構造を反映していることを明らかにした。

1. T. Ishiyama and A. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **431** (2006) 78-82.
2. T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 721-737.
3. T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 738-748.
4. T. Ishiyama and A. Morita, submitted for publication (2007), "Molecular Dynamics Analysis of Interfacial Structures and Sum Frequency Generation Spectra of Aqueous Hydrogen Halide Solutions."