

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654082

研究課題名(和文)水素結合ネットワークに基づく水素イオン・水酸化物イオンの振る舞いの解明

研究課題名(英文)Elucidation of the behavior of hydrogen and hydroxyl ions based on the hydrogen-bond network analysis

研究代表者

赤木 和人 (Akagi, Kazuto)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：50313119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：水中での水素イオンや水酸化物イオンの動き方や分布を決めているルールが分かると、触媒反応の理解や制御への道が大きく開ける。本課題では、水分子同士が弱くつながった水素結合ネットワークに含まれる「環状構造」に着目した解析を行い、(1)液体水にはその「環状構造」に起因するミクロな不均一性があること、(2)水素イオンや水酸化物イオンはある種の「環状構造」から反発的な相互作用を受けることを見出した。これらは計算機シミュレーションで得られた知見であるが、モデルの精度に左右されない丈夫な概念であることも示唆された。

研究成果の概要(英文)：Elucidation of the rule which determines the behavior or spatial distribution of hydronium and hydroxyl ions in aqueous solutions will lead to the way of understanding or controlling of various catalytic reactions. In this project, systematic analyses of the hydrogen-bond network, which consists of weak bonds among water molecules, were done focusing on the "ring structures" included in it, and two important findings were obtained as follows: (1) Liquid water involves the microscopic inhomogeneity caused by these "ring structures", and (2) Hydronium and hydroxyl ions feel repulsive interaction from a certain kind of "ring structure". These concepts are based on the results from computer simulations, but it was also implied that they are relatively independent from the accuracy of how to model the atoms and molecules.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：水 水素結合ネットワーク 水素イオン 水酸化物イオン 環状構造 第一原理計算 計算機シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

(1) 水の構造とダイナミクスについて

液体の水では水分子同士が「水素結合」と呼ばれる方向性を持つ弱い結合(O-H...O)でつながっており、その3次元ネットワークは絶え間なく変化して不規則な構造を取っている。その不規則さの程度については当時でも未解明の部分が多く、均一に不規則なのか、規則・不規則が不均一に混ざっているのかといった基本的な描像ですら決着がついていなかったが、SPring-8などの高輝度放射光施設を利用した高精度のX線散乱測定やコンピュータを用いた分子シミュレーションによるネットワーク構造の解析についての報告が増え、多くのデータと比較した議論が可能な時期にさしかかっていた。

(2) 水中の水素イオン(H⁺)や水酸化物イオン(OH⁻)の振る舞いについて

低コストで長寿命の燃料電池へのニーズや細胞内での生化学反応への関心の高まりなどを受けて、水溶液環境下で水素イオンや水酸化物イオンがどのように振る舞っているのかは基礎科学の枠を越えて重要な興味を持たれている。水分子の「かけら」であるそれらは、水分子で構成された水素結合ネットワークの中の「欠陥」として解釈できることから、隣り合う水分子の酸素間でプロトン(水素)が玉突き状に移動する「Grotthus機構」が共通の理解として受け入れられていた。しかし、その振る舞いをシミュレーションで取り扱うには第一原理分子動力学計算のように電子状態まで考慮して原子・分子の運動を追う手法が必要である。計算機の進歩により、適切なサイズの系を用いて自由エネルギーの議論が可能な計算に手が届きはじめていたのが申請当時の状況であった。

(3) 研究開始時の準備状況

水素結合ネットワークの構造やダイナミクスは、温度や圧力はもちろん、どのような溶質を含むか、界面が近くにあるかなどに応じて変化するが、動径分布関数や自己拡散係数、局所的な配位構造の安定性評価といった分子レベルでの平均化を行う通常の解析手法では必ずしもうまく取り扱えない。どのような時間・空間スケールのこういった現象に注目すれば解析が容易になるのか、申請者は水溶液を構成する分子やイオンの振る舞いと水素結合ネットワークに含まれる情報とを丹念に突き合わせて水溶液系に潜む階層構造の抽出に取り組んできた。本研究課題の着想は、水素結合ネットワークに含まれる「緩和時間(ネットワークの組み替え頻度)の不均一性」や「環状構造のサイズや寿命の分布」などが、水素イオンや水酸化物イオンの動き方や空間分布と何らかの形で関係していることを示唆するデータの蓄積から得たものである。

2. 研究の目的

水素イオンや水酸化物イオンは電気化学や触媒反応など、水溶液環境において酸化還元反応や酸塩基反応に関わる各所で重要な働きをすることが知られているが、そのミクロなメカニズムについてはまだ未解明の部分が多いことは前述のとおりである。本研究では、水素結合ネットワークにおける「欠陥」として見た水素イオンや水酸化物イオンが、水素結合ネットワークをどのような構造を「ポテンシャル場」として感じるのかを明らかにすることで、水溶液についての新たな概念を提示することを最重点課題に掲げた。さらに、固液界面などの境界条件によって「ポテンシャル場」をデザインし、「欠陥」の動き方や空間分布をコントロールする可能性の検証を目指した。

3. 研究の方法

(1) 計算機シミュレーションについて

水素結合ネットワーク内での水素イオンや水酸化物イオンの移動を記述するための信頼できる経験的・半経験的手法が存在しない現時点では、電子状態まで考慮して分子やイオンに働く力を計算することが不可欠となる。そこで、必要な量の計算がコスト的に実施可能であり、その精度についても精力的に評価がなされている密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学計算を主たる分子シミュレーションの手法として採用した。固液界面の取り扱いが容易である汎用性の高さを優先してPBE汎関数を用い、室温での水素結合ネットワークの構造とダイナミクスを適切に再現するために、設定温度として400K、系のサイズとして一辺が1.5nm以上(水分子の数として114個)、時間発展として200ps超のシミュレーションが必要であった。水素イオンや水酸化物イオンの濃度は、自分自身との相互作用を避けるために、単位セルあたり3対のイオンを含む1.6mol/lに設定した。カウンターイオンとしてのCl⁻やNa⁺の有無は、次節に述べる結果の導出には影響を及ぼさなかった。

(2) 水素結合ネットワークの解析について

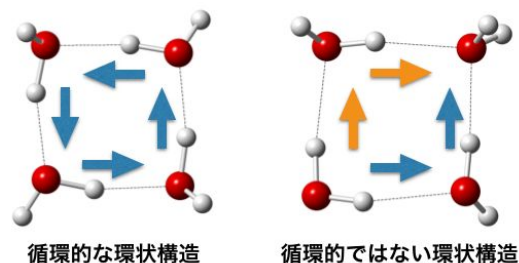


図1：水素結合の向きが循環的な環状構造の例(左)と循環的でない環状構造の例(右)。

水分子が環状につながった構造は、水素結合ネットワークにおける分子の次の階層構造となる。水素結合には向きがあることに注意すると、「O-H...O」だけ、又は「O...H-O」だけが循環的につながった環状構造は、それらが混ざった環状構造と比べてエネルギー的に有意に安定であった(図1)。そこで、本研究では系に含まれる各環状構造にIDを付与して追跡することで寿命や空間分布をはじめとする種々の情報を抽出・整理し、水素イオンや水酸化物イオンの振る舞いを記述する緒量との関係を調べた。水素結合の定義は一意ではないが、分子シミュレーションの結果に基づいて、O...O 感の距離が 0.32nm 以下、O...O-H 角が 40° 以下のものとするのが妥当と判断した。

4. 研究成果

(1) 液体水の構造についての新しい知見

水の結晶である氷(ice Ih)では、各水分子は4本の等方的な水素結合によって隣の水分子とつながり、規則的な3次元配列を形成している。液体水中でも各水分子は平均的にほぼ4本の水素結合を持つ「均一に不規則な氷」のようなイメージが標準モデルとして長らく受け入れられ、分子シミュレーションの結果の解釈にあたっても特段の不都合は報告されていなかった。しかし近年、高輝度放射光施設などを用いた精密な観測に基づいて不規則な構造の中に氷のような規則的な領域が混ざった不均一モデルが(再)提案されるなどして議論が交わされている。

そこで、上述の水の環状構造に注目して水素結合ネットワークの構造とダイナミクスを解析したところ、環状構造のうち水素結合の向きが循環的なものの寿命はそうでない環状構造よりも液体水中で有意に長いこと、循環的な環状構造に属する水分子には4本の水素結合を持つものが多いのに対し、そうでない環状構造だけに属する水分子には3本の水素結合を持つものが多いことが明らかになった。これは循環的な環状構造を中心として氷に似た水素結合が発達しやすいことを示唆する。この結果が水分子のモデルに鈍感であるのは重要な事実であり、SPC/E や TIP4P-Ew などの分子力場を用いた古典分子動力学シミュレーションでも、PBE や vdW-DF2 などの種々の密度汎関数を用いた第一原理分子動力学シミュレーションでも同様の描像が得られた。化学結合的な要素が多少は入っているかもしれないが、基本的には極性分子である水分子間の静電的相互作用に由来する性質なのであろう。こうして、「分子よりひとつ上の階層に分類される水の環状構造に由来して、液体水の中に本質的な不均一性が存在する」という新しい知見が強固な基礎を伴って与えられた。

なお、水素結合ネットワークの発達度合温度に依存し、低温ではより発達する一方、高温では断片的になる。循環的な環状構造によ

る不均一性の効果は液体水程度の水素結合ネットワークにおいて顕著に現れる。対して結晶水では、循環的な環状構造とそうでない環状構造とを区別する物理的な性質の差(環状に水素結合した OH の伸縮振動数など)が認められないことも指摘しておく必要があるだろう。

(2) 水素イオンや水酸化物イオンの振る舞いと水素結合ネットワークの関係

上記の知見を踏まえて、各イオン種の動き方や空間分布と水素結合のネットワーク構造との関係の有無を見るために、1.6mol/l の塩酸および水酸化ナトリウム水溶液についての第一原理分子動力学計算の結果を解析した。図2に水の環状構造の重心から見た水分子(H₂O)、水素イオン(H₃O⁺)、塩化物イオン(Cl⁻)の動径分布(二体相関関数)を示す。循環的な環状構造のまわりの分布は実線で、そうでない環状構造のまわりの分布は破線でそれぞれ表しているが、循環的ではない水

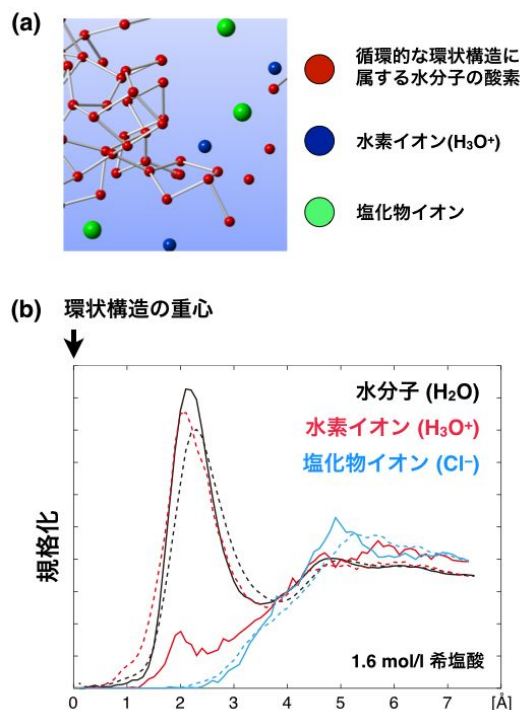


図2：(a)希塩酸の第一原理分子動力学シミュレーションのスナップショット。水素イオン(H₃O⁺)が「循環的な水の環状構造」(本文参照)を避けて分布している。見やすいように、「循環的な水の環状構造」に属していない水分子は表示していない。(b)水の環状構造のまわりの水分子・水素イオン・塩化物イオンの動径分布。実線は「循環的な水の環状構造」のまわりでの分布、破線は「循環的ではない水の環状構造」のまわりでの分布を示す。水素イオンは「循環的な水の環状構造」からのみ斥力的な相互作用を受けていることが分かる。

の環状構造のまわりでは水分子と水素イオンが似た分布を示すのに対し、循環的な水の環状構造のまわりでは水素イオンが斥力的な相互作用を受けていることが見て取れる。その相互作用の大きさは動径分布関数を平均力ポテンシャル(PMF)に変換することで簡便に見積られ、約 5kJ/mol の値を示した。これは水中で会合した $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ 間や、酸解離して水和された $\text{H}^+\text{-Cl}^-$ 間の引力ポテンシャルと絶対値として同程度であり、水溶液中での相互作用としては決して小さなものではない。

一方、ダイナミクスの観点からは、水素イオンが循環的な環状構造の形成を阻害している可能性と、循環的な環状構造が水素イオンの接近を拒んでいる可能性の両方が考えられる。これらは環状構造の生成消滅速度と水素イオンの移動速度とのバランスによる。そこで水素イオンの動き方について調べたところ、ある瞬間の水素イオンが次の時間ステップで循環的ではない環状構造にのみ属する水分子(A)に受け取られる確率は、循環的な環状構造に属する水分子(B)に受け取られる確率の 10 倍程度に達していた。水分子(A)の数は水分子(B)の数と同程度かそれよりも多いこと、寿命の長い環状構造ほど斥力的な相互作用が強くなることなどを併せると、高速に移動する水素イオンが循環的な環状構造を避けて運動している描像が得られる。これによって、当初の目的であった「水素イオンが水素結合ネットワーク中で感じるポテンシャルの評価」への道筋を明らかにできた。

興味深いことに、このような斥力相互作用は水酸化物イオンに対しても見られた。このことは、斥力相互作用の起源が環状構造とイオン種との間の静電的な反発ではなく、循環的な環状構造に属する水分子が水素の授受によって H_3O^+ や OH^- になって双極子の向きが変わることによる静電エネルギーの損失にあると解釈できる。

(3) 結果の持つインパクトについて

本研究で得られた結果の要点は、液体の水の中では「循環的な水素結合を持つ環状構造」の部位で水素結合が発達しやすくなっており、水素結合ネットワークの構造が本質的に不均一性を含んでいること、水素イオンや水酸化物イオンは「循環的な水素結合を持つ環状構造」から斥力的な相互作用を感じてそれらを避けるような運動や空間分布を示すことの二点にまとめられる。これまでも水分子の作る環状構造やクラスター構造といったゆらぎが過冷却水中での氷生成の核になるという指摘はなされてきたが、「循環的な水素結合を持つ環状構造」が単なるネットワークについての情報を越えて他の環状構造と明確に区別される物理的な実体としての意味を持つことは予期せぬ結果であり、調べた限りまだ報告されていない知見のようであ

る。

ただし、常温の水溶液中での環状構造の寿命は長くても数 ps 程度であり、その空間分布も制御できるようなものではない。一方、固体表面、あるいはタンパク質のような巨大分子と水溶液との界面領域では、系の個性に応じて水素結合ネットワーク構造(例えば少数員環の割合の増加)やその緩和時間の増大といった変化が見られる。場合の数で考えると分かるように、「循環的な水素結合を持つ環状構造」が占める重みは少数員環ほど大きくなるため、界面近傍は水溶液中と異なる水素イオン濃度を示す可能性がある。実験的にも理論的にも検証すべきことは残っているが、電極近傍や電解膜中の水素イオンの輸送、酵素分子の活性中心近傍での水素イオン伝達などのメカニズムの理解やデザインに水溶液系に対するこの新しい知見が役立つのであれば、そのインパクトは小さくないであろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

赤木 和人, “ $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$ / Pt(111)界面での水素イオンの挙動の理論的解明”, 日本物理学会 第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 30 日, 東海大学(神奈川)

Kazuto Akagi, “Theoretical Analysis of Hydrogen Ions at Solid-Liquid Interfaces”, The AIMR International Symposium2014 (AMIS2014), 2014 年 2 月 18 日, Sendai International Center (Sendai)

Kazuto Akagi, “Hydronium Ions at Solid-Liquid Interfaces”, The 2014 International Conference on Hydrogen Production (ICH2P- 2014)(招待講演), 2014 年 2 月 4 日, Kyushu University (Fukuoka)

Kazuto Akagi, “Hydronium Ions at Solid-Liquid Interfaces”, the 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12), 2013 年 11 月 8 日, Tsukuba International Congress Center (Tsukuba)

Kazuto Akagi, “Roles of Hydrogen-Bond Network at Solid-Liquid Interface”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia(招待講演), 2013 年 9 月 17 日, Doshisha University (Kyoto)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤木 和人 (AKAGI, Kazuto)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・准教授
研究者番号：50313119

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし