

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410001

研究課題名(和文)水、氷の表面、界面構造の解明

研究課題名(英文)Study of surfaces and interfaces for water and ice

研究代表者

石山 達也 (Ishiyama, Tatsuya)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・准教授

研究者番号：10421364

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：水や氷界面は、大気、生命現象において重要な役割を演じているにもかかわらず、その物理化学的性質は未だ分かっていないことが多い。本研究では、分子動力学法を用いて、水や氷界面の分子配向構造や水素結合構造を明らかにした。水表面に関しては、空気/NaOH水溶液界面の分子動力学計算を行い、水酸化物イオンが界面で安定に存在するかどうかを調べた。結果として、水酸化物イオンは、ヒドロニウムイオンなどと比べると界面で不安定であることが分かった。これは、水表面は酸性か塩基性か？の疑問の答えを与える成果となった。氷表面に関しては、水分子のOH振動に関する振動スペクトル応答の起源を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In spite of the fact that water and ice surfaces play crucial roles in chemical reactions of the atmosphere and a living body, there have been many questions on those physicochemical properties at the interfacial region. In this study, we elucidated molecular orientational and hydrogen bonding structures at the interfaces by using molecular dynamics (MD) computer simulation technique. In terms of water surface, we carried out MD simulation of air/NaOH solution interface to elucidate whether hydroxide ions are stable at the interfacial region. It was found that the hydroxide anion is slightly unstable compared to the case of hydronium cation, providing the answer for the question "Is water surface acidic or basic?" In terms of ice surface, we elucidated the origin of the spectroscopic response for OH vibration of water, and provided a basis for the interpretation of the surface specific spectroscopy, which is a very powerful experimental probe of the interfacial molecular structure.

研究分野：化学

キーワード：気液界面 氷表面 分子動力学シミュレーション 和周波発生スペクトル

### 1. 研究開始当初の背景

「水表面は酸性か塩基性か？」この疑問に対して、近年、実験、理論計算ともに数多くの研究がなされてきた。バルク溶液の酸性度は pH 値で表現されるが、溶液界面近傍ではバルクと同じ pH 値であるとは限らない。これまで、溶液表面は比較的プロトン(ヒドロニウムイオン,  $H_3O^+$ )が安定に存在することは、和周波発生(SFG)分光実験、表面張力測定、分子シミュレーションから示唆されてきた。一方、水酸化物イオン  $OH^-$  に関しては、表面で安定かどうかは論争になっていた。例えば、塩基性溶液の表面張力は濃度増加と共に増加することが知られており、これは負の表面過剰量、すなわち  $OH^-$  は界面で不安定であることを示唆している。一方、電気泳動実験では、気泡や油滴が正極側に移動することはよく知られているが、これは界面が負に帯電していることを示唆しているようにみえる。つまり、この実験では  $OH^-$  は界面で安定であることを示唆している。これら相容れない結論に関しては他にも様々な分光学的実験が行われたが明確な結論は得られていない状況であった。

一方、水表面と同様に氷表面もまた、未だ明らかにされていない問題がいくつか残されている。そのうちのひとつが、「水表面と氷表面は物理化学的にどれほど違うのか？」という点である。水も氷も、バルクでは水分子が四面体水素結合構造をとっており、その構造的乱れがいくらか違うことは想像できる。しかし、水と氷で定性的に大きな違いがバルクで生じることは考えにくい。しかし、SFG 分光法による実験結果では、水素結合領域のスペクトル強度が水と氷で大きく異なっており、特に氷のスペクトルが大変強く観測されるが、その起源については良く分かっていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究は、近年広く実験で用いられるようになった SFG 分光法により観測されるスペクトルを、分子動力学シミュレーションで直接計算することにより、界面構造の詳細を議論する。今回は、「1. 研究開始当初の背景」に記載された2つのテーマに対してこの手法を用い、これまで明らかにされてこなかった塩基性溶液表面、氷表面の分子論的描像を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

代表的な塩基水溶液として 1.2M の NaOH 水溶液を想定する。分子モデルとして、我々が 2009 年に開発した Charge Response Kernel (CRK) 水モデルを用いた[2]。水酸化物イオンの CRK モデルを新たに作成し、全分子を分極モデルとして扱った。一方、氷の問題に関しては、 $OH$  振動の電荷移動の効果が今回の問題にかなり関係していることが我々の研究で示唆されていたため[3]、古典的な分極

モデルよりもむしろ、電子状態を露に計算する QM/MM 法を導入することにより、SFG スペクトル計算を行った。今回の研究では、水の振動カップリング効果に注目するため  $H_2O$  氷と重水素化された氷の計算を行った。

### 4. 研究成果

図1に、純水(Water, 実線), 1.2M NaOH 水溶液(NaOH, 破線)の界面での実験(上側)と計算(下側)による SFG スペクトルを表す。今回の計算結果は、実験を良く再現していることがわかる。スペクトルには、 $3700\text{cm}^{-1}$  に幅の狭いピーク、 $3600\text{cm}^{-1}$  以下の低波数側に幅の広いピークがみられるが、前者は  $OH$  を気相側につきだした Free  $OH$ 、後者は  $OH$  を水側に向け水素結合した Bond  $OH$  による寄与であることは良く知られている。NaOH 水溶液になると、この Bond  $OH$  領域のスペクトル強度が低下することが特徴のひとつである。このように、我々は実験のスペクトルの特徴が計算で再現できるという前提のもとで界面構造議論する点で、我々の計算の信頼性は高いといえる。

図2に NaOH 水溶液界面での分子の密度分布を示す。 $Na^+$  と  $OH^-$  の密度は、水界面よりも液相側で減少しており、両イオンとも界面で不安定であることがわかる。ただ、 $Na^+$  と  $OH^-$  の分布にずれが見られる。つまり、表面側では  $OH^-$  が、液相側では  $Na^+$  の密度が大きい。つ

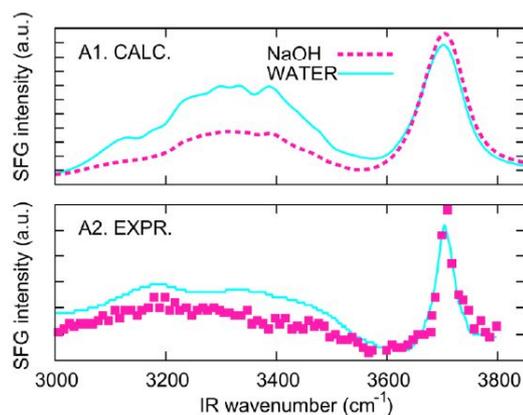


図1: 純水と NaOH 水溶液界面の SFG スペクトル。上側が計算、下が実験結果。

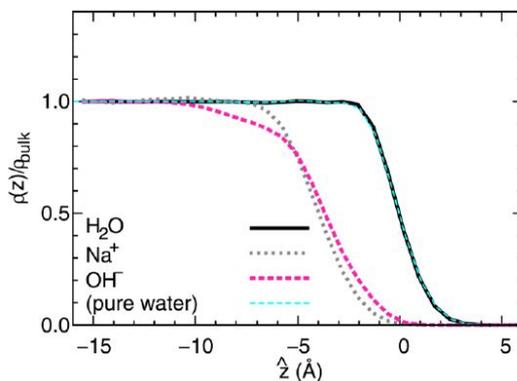


図2: NaOH 水溶液界面での分子の密度分布。

まり、表面ではマイナス、バルクではプラスの電気二重層構造が形成されることを意味しており、これが図1のBond OH領域の水の配向を緩和させる方向に働くため、スペクトル強度が低下することが明らかになった。本研究の結論としては、OHは界面で不安定であることが明らかになった。

次に氷表面の結果を議論する。図3に分子動力学計算で得られた氷表面のSFGスペクトルを示す。H<sub>2</sub>O水の場合、温度低下と共に水素結合領域のスペクトル強度が大幅に増大することがわかる。一方、HOD水(isotope)の場合、同じ130Kでもスペクトルがほとんど増大しないことがわかる。H<sub>2</sub>OとHODの違いは、分子間あるいは分子内の振動カップリングがあるかないかだけであるが、我々の結果は氷になるとスペクトル強度は振動カップリングに大きく影響されることを示している。これは、H<sub>2</sub>O氷の表面では、OHが集団的に振動していることを表している。この結果は、水、氷系の界面SFGスペクトルを解釈する際の基礎となる知見であると言える。

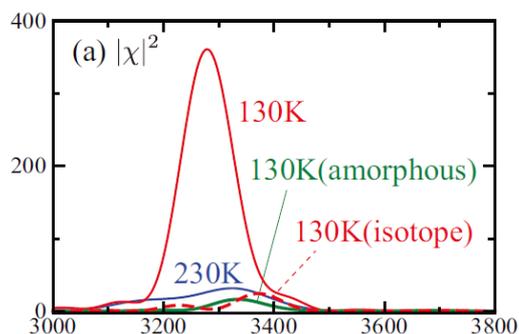


図3：計算で得られた氷表面の振動和周波スペクトル。

## 参考文献

[1] X. Wei, P. B. Miranda, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1554 (2001)

[2] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Chem. Phys.*, **131**, 244714 (2009)

[3] T. Ishiyama, H. Takahashi, A. Morita, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 3001 (2012)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 13件)

1. T. Ishiyama, D. Terada, and A. Morita, Hydrogen-Bonding Structure at Zwitterionic Lipid/Water Interface, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol.7, (2016), pp.216-220. [査読有]
2. T. Iwahashi, T. Ishiyama, Y. Sakai, A. Morita, D. Kim, and Y. Ouchi, Liquid/Liquid Interface Layering of 1-butanol and [bmim]PF<sub>6</sub> Ionic Liquid: A Nonlinear Vibrational Spectroscopy and Molecular Dynamics

Simulation Study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.17, (2015), pp.24587-24593. [査読有]

3. T. Ishihara, T. Ishiyama and A. Morita, Surface Structure of Methanol/Water Solutions via Sum-Frequency Orientational Analysis and Molecular Dynamics Simulation, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.119, (2015), pp.9879-9889. [査読有]
4. T. Ishiyama, A. Morita, and T. Tahara, Molecular Dynamics Study of Two-Dimensional Sum Frequency Generation Spectra at Vapor/Water Interface, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.142, (2015), p.212407 (13 pages). [査読有]
5. 石山達也, "液体界面の構造, 分光, 輸送の理論研究" *Mol. Sci.*, Vol.9, A0076, (2015). [査読無]
6. 石山達也, 藤川重雄, "エアロゾル粒子表面と気泡壁での蒸発・凝縮", *ながれ*, Vol.34, pp.41-46, (2015). [査読無]
7. T. Ishiyama and A. Morita, A Direct Evidence of Vibrationally Delocalized Response at Ice Surface, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.141, (2014), p.18C503. [査読有]
8. T. Imamura, T. Ishiyama, and A. Morita, Molecular Dynamics Analysis of NaOH Aqueous Solution Surface and the Sum Frequency Generation Spectra: Is Surface OH- Detected by SFG Spectroscopy?, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.118, (2014), pp.29017-29027. [査読有]
9. S. Sakaguchi, T. Ishiyama, and A. Morita, Theory and Efficient Computation of Differential Vibrational Spectra, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.140, (2014), p.144109 (13 pages). [査読有]
10. T. Ishiyama, T. Imamura, and A. Morita, Theoretical Studies of Structures and Vibrational Sum Frequency Generation Spectra at Aqueous Interfaces, *Chemical Reviews*, Vol.114, pp.8447-8470 (2014). [査読有]
11. 石山達也, 藤川重雄, "蒸発・凝縮への分子動力学の適応(平面状界面): 分子気体力学境界条件", *ながれ*, Vol.33, pp.299-306, (2014). [査読無]
12. T. Ishiyama, S. Fujikawa, T. Kurz, and W. Lauterborn, Nonequilibrium Kinetic Boundary Condition at the Vapor-Liquid Interface of Argon, *Physical Review E*, Vol.88, p.042406 (16pages) (2013). [査読有]
13. A. Yamakata, E. Soeta, T. Ishiyama, M. Osawa, and A. Morita, Real-Time Ob-

servation of the Destruction of Hydration Shells, The Journal of the American Chemical Society, Vol.135, Iss.40, (2013), pp.15033-15039. [査読有]

[学会発表](計 25 件)

1. Tatsuya Ishiyama, Hideaki Takahashi, and Akihiro Morita, Vibrational Spectroscopic Response at Water/Vapor and Ice/Vapor Interfaces : Effect of Charge Transfer, 3rd International Conference on Molecular Simulation, 2013年11月18日~2013年11月20日, Kobe
2. Tatsuya Ishiyama, Vibrational Spectroscopic Response at Water/Vapor and Ice/Vapor Interfaces : Effect of Charge Transfer, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (招待講演), 2013年08月24日~2013年08月30日, Kobe
3. Tatsuya Ishiyama, Structure and Vibrational Spectra at Water/Vapor and Ice/Vapor Interfaces: Molecular Dynamics Study Combined with QM/MM Calculation, Satellite Meeting of ICMS2013 (招待講演), 2013年11月22日~2013年11月22日 Sendai
4. Tatsuya Ishiyama, Molecular Dynamics Simulation of Structure and Vibrational Spectra at Water/Vapor and Ice/Vapor Interfaces : Effect of Charge Transfer, CMSI International Satellite Meeting (招待講演), 2013年10月17日~2013年10月19日, Nagoya
5. Tatsuya Ishiyama, Hideaki Takahashi, and Akihiro Morita, Vibrational Spectroscopic Response at Water/Vapor and Ice/Vapor Interfaces : Effect of Charge Transfer, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013年09月28日~2013年09月30日, Sendai
6. 石山達也, 高橋英明, 森田明弘, 水, 氷の表面構造と和周波スペクトルの分子動力学計算: 電荷移動の効果について, 第7回分子科学討論会, 2013年09月24日~2013年09月27日, 京都
7. 石山達也, 森田明弘, 水, 水溶液界面での構造と振動スペクトルの分子動力学シミュレーション, 新学術領域「柔らかな分子系」第2回合同合宿会議, 2013年12月05日~2013年12月07日, 長浜
8. Tatsuya Ishiyama, Vibrational Spectroscopic Response at Water/Vapor and Ice/Vapor Interfaces: Effect of Charge Transfer, Riken Symposium, 2013年06月13日~2013年06月13日, Wako
9. 石山達也, 水分子の界面構造: 振動スペクトルと分子動力学計算から得られる知見, 平成26年度生命融合科学教育部シンポジウム(招待講演, 2014年10月23日~2014年10月24日, 富山大学
10. 石山達也, 液体界面の分子動力学シミュレーション: 振動和周波スペクトルから何がみえるのか, 第6回SFG研究会(招待講演), 2014年08月02日~2014年08月03日, 筑波大学
11. T. Ishiyama, Molecular Dynamics Simulation of Sum Frequency Generation Spectra at Water and Aqueous Surfaces, International Symposium on Extended Molecular Dynamics and Enhanced Sampling: Nos&eacute; Dynamics 30 Years (NOSE30), 2014年11月10日~2014年11月11日, Keio University
12. 石山 達也, 気液界面の熱・物質輸送を支配する Boltzmann 方程式に対する境界条件の分子動力学研究, 第28回分子シミュレーション討論会, 2014年11月12日~2014年11月14日, 仙台市民会館
13. 石山 達也, 気液界面での Boltzmann 方程式に対する境界条件に関する分子動力学研究, 第8回分子科学討論会, 2014年09月21日~2014年09月24日, 広島大学
14. A. Morita, L. Wang, and T. Ishiyama, Computational SFG analysis of organic liquid surfaces, Pacificchem 2015, Symposium on "Recent Experimental and Theoretical Advances in Studies of Liquid Interfaces" (招待講演)(国際学会), 2015年12月15日~2015年12月20日, Honolulu, USA
15. T. Ishiyama, A. Morita, and T. Tahara, Two-Dimensional Sum Frequency Generation Spectra at Vapor/Water Interface: Molecular Dynamics Simulation Study, Pacificchem 2015, Symposium on "Recent Experimental and Theoretical Advances in Studies of Liquid Interfaces" (国際学会), 2015年12月15日~2015年12月20日, Honolulu, USA
16. T. Ishiyama, D. Terada, and A. Morita, Vibrational Spectroscopic Study of Lipid/Water Interface by Molecular Dynamics Simulation, Pacificchem 2015, Symposium on "Recent Experimental and Theoretical Advances in Studies of Liquid Interfaces" (国際学会), 2015年12月15日~2015年12月20日,

Honolulu, USA

17. T. Ishiyama, T. Tahara, and A. Morita, Molecular dynamics simulation study of two-dimensional heterodyne detected sum frequency generation spectra at vapor/water interface, International Symposium on Soft Molecular Systems (国際学会), 2015年07月09日~2015年07月11日, Tokyo
18. 寺田 大地、石山 達也、森田 明弘, 分子動力学シミュレーションによる生体膜/水界面の構造と振動スペクトル解析, 第9回分子科学討論会, 2015年09月16日~2015年09月19日, 東京
19. 石山 達也, 液体界面の構造、分光、輸送の理論研究, 第9回分子科学討論会(招待講演), 2015年09月16日~2015年09月19日, 東京
20. 田中 翔悟、石山 達也、森田 明弘, 水表面における構造と変角振動スペクトルの分子動力学研究, 第9回分子科学討論会, 2015年09月16日~2015年09月19日, 東京
21. 寺田 大地、石山 達也、森田 明弘, 分子動力学シミュレーションによる生体膜/水界面の構造と振動スペクトル解析, 平成27年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会, 2015年11月27日~2015年11月27日, 金沢
22. 寺田 大地、石山 達也、森田 明弘, 分子動力学(MD)シミュレーションによる生体膜/水界面の振動スペクトルと水素結合構造, 第29回分子シミュレーション討論会, 2015年11月30日~2015年12月02日, 新潟
23. 石山 達也、森田 明弘, 分子動力学シミュレーションによる空気/水界面の二次元和周波スペクトル計算, 第29回分子シミュレーション討論会, 2015年11月30日~2015年12月02日, 新潟
24. 大槻 友志、杉本 敏樹、石山 達也、森田 明弘、渡邊 一也、松本 吉泰, Rh(111)上の常誘電氷表面の和周波発生振動分光, 第14回京都大学低温物質科学研究センター講演会・研究交流会, 2016年02月19日~2016年02月19日, 京都
25. A. Morita and T. Ishiyama, Microscopic Structure and Uptake Kinetics at Aqueous Solution Surfaces, 251st ACS National Meeting, Symposium on "Physical Chemistry of Complex Environmental Interfaces (国際学会)", 2016年03月13日~2016年03月17日, San Diego

〔その他〕

ホームページ等

<http://www3.u-toyama.ac.jp/comp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石山 達也 (ISHIYAMA TATSUYA)

富山大学大学院理工学研究部(工学)・准教授

研究者番号: 10421364

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: