液体界面の計算分子科学

Computational Molecular Science of Liquid Interfaces

森田 明弘

Akihiro Morita

Liquid interfaces play ubiquitous roles in many fields of chemistry and related sciences, though molecular-level understandings of liquid interfacial phenomena are still far from complete. Main obstacles for the further advances are (i) scarcity of experimental probe techniques with sufficient surface sensitivity and selectivity and (ii) lack of reliable analysis methods of the experimental observables about liquid interfaces. In the present review we summarize our recent efforts to overcome the above difficulties, by combination of vibrational sum frequency generation spectroscopy and molecular simulation. Close collaboration of these methods has shed light on clear understanding of the liquid interfaces.

Keywords: liquid interfaces, sum frequency generation, molecular dynamics simulation

1. はじめに

液体の表面・界面の関わる現象は我々の身近にも多くみられ、さまざまな化学現象が起こる舞台となっている。例をあげれば蒸発・凝縮のような相転移にはじまって、バブル、エアロゾル、抽出、相間移動触媒、センサー、膜分離、電極反応、ミセルや界面活性剤など枚挙にいとまがない。これらの界面現象は、とりわけコロイド化学、分析化学、電気化学などの分野における主要なテーマであり、関連する多くの応用研究にもつながっている。また、エアロゾルの関わる大気化学や生体膜の関わる生物学などにも深く関わるテーマである。液体の界面現象は、伝統的な分子科学よりもむしろ関連するさまざまな分野で盛んに取り上げられてきた対象で、我々のような分子科学の立場からみて未開拓の問題を多く含んだ研究対象である。筆者は電子状態理論や分子シミュレーションに基づく計算分子科学を専門としているが、そのような立場から液体の界面化学現象の解明に取り組んできた。

このようなテーマに取り組むと、他分野との関連のなかで筆者自身が立脚する分子科学の立場を強く意識せざるを得ない。ふりかえって分子科学の特徴を化学の全体のなかでみると、原子・分子の振る舞いを徹底的に理解しようとする志向において、最右翼に位置すると思う。筆者が師事した故加藤重樹先生（元京都大学理学研究科教授）は、分子の電子状態と原子核の動力学から化学を理解しようとする立場を貫く草分けの方であったが、その傾向は理論・実験を問わず分子科学の目指す立場と非常に近い。それを受け継ぐ世代にとって、分子科学の手法を周辺分野に拡大していくのは必然的な流れであり、分子科学の力量が他分野

からも問われるチャレンジであるともいえる。ここでは分子科学の取り組みを拡大する試みの一例として、私達のこれまでの研究の概略を紹介するとともに、今後どのような貢献が可能であるのかを考察してみたい。

2. 観測と計算

2.1 どのように観測するか

言うまでもなく分子科学の発展は、その観測手法の発展と軌を一にして進んできた。目に見えない原子・分子の振る舞いを精密に知ることは、その観測手法の成否にかかっているからである。観測手法の精密さにおいて分子科学の大きな強みがあり、その手法の発展のなかには測定それ自身だけでなく、得られた結果を正しく解析して原子・分子の振る舞いに結び付ける解析手法も含まれている。分子科学の観測手法の中で、さまざまな分光学の果たしてきた役割は計り知れないほど大きい。分光學で得られる情報は通常2次元的なスペクトルであり、単一の物理量を得るよりも一般にはるかに豊富な分子の情報をもたらしてくれる。また実験的な観測とは別に、計算機シミュレーションによって原子・分子の電子状態や構造、ダイナミックスを研究する理論化学的な手法も、今日の分子科学において欠かせない手法となっている。計算の信頼性が担保できるならば、計算機シミュレーションはしばしば実験の及ばないレベルの詳細さで原子・分子の振る舞いを解明することが可能である。

それでは液体界面はどのように観測できるのか。分子科学が他の分野と違いを出せるとすれば、まず観測手法からであると考えられ、伝統的な熱力学測定や電気化学的な測

定とは異なる情報を示すことができないからである。しかし、分子科学で開発されてきた優れた観測手法の多くは液体界面には無力であり、それが大きなボトルネックとなっていた。液体界面に用いるためには、まず(i)液体界面に適用可能であり、(ii)分子レベルの十分な感度と界面選択性をもつことが要請されるからである。固体表面に対して開発された観測手法のうち、真空や低温条件を必要とするものは、一般に液体表面に適用することはできない。液体界面のように埋もれた界面では、その制約はさらに深刻である(近年、液体表面の電子分光において、その制約を克服しようとする試みがあることも特記する^{8,9)}。

液体の表面・界面に存在する分子は、一般にバルク内とも行き来する平衡にあり、同種の分子がバルク液体の中にも存在する。これは固体表面にのみ存在する吸着分子種とは違う大きな特徴である。液体界面の分子を見るためには、特定の分子種を観測できるだけでは十分でなく、バルク溶液内の同種の分子種から区別して界面に存在するものだけを観測しなければならない。この要請を満たすことのできる手法は、分子科学の中でも極めて限られる。本来界面選択性がない赤外吸収のような分光法でも、入射角や反射条件を制御して、光の波長のオーダー(>100 nm)まで界面選択性を高めることが可能であるが、それでも分子レベル($\sim \text{\AA}$)の厚みの情報を得るには不十分である(電極界面の溶液の赤外観測で差スペクトルを用いることで、界面選択性をさらに高めるような工夫も存在する)。分子科学で開発された分光法で液体界面に用いられる手法は、第2次高調波発生(SHG)や和周波発生(SFG)を用いた非線形分光、表面光電子分光、表面X線散乱などが代表的なものである¹⁰⁾。とくにSFG分光は、界面の分子厚みでの選択性をもって、液体界面の分子の振動スペクトルを得ることができる手法として、液体界面の微視的な構造解明に大きな役割を果たしてきた。また分光的手法以外では、液中AFMを用いて液体界面分子を観測する手法が開発され、今後注目値する¹¹⁾。

2.2 計算化学のアプローチ

計算化学によるアプローチは、溶液界面の分子を観測する手法として非常に強力であり、分子科学にとって理想的に詳細な時間(~ 1 fs)・空間($\sim 0.1 \text{\AA}$)分解能をもって、見てきたように界面分子を調べることが可能とする。実験的な観測手法に制約が大きい研究対象には、計算化学的な手法はとりわけ大きな役割を果たしてきた。実際に、これまで水やメタノールなど比較的単純な液体表面における分子の詳細な構造やダイナミックスの知見の多くは、分子シミュレーションによって得られたものである。分子シミュレーションは確かに非常に強力な手法であるが、しかし限界もあることに留意しなければならず、それを越えることは計算化学者にとってのチャレンジである。

分子科学にとって分子シミュレーションの限界とは、つまるところ次の2つに集約される。

- (i) 分子モデルの精度
- (ii) 時間・空間スケールの限界

これらの問題点は分野を問わず、計算化学全般に共通に存在する問題であるが、とくに界面への応用にとって(ii)は大きな問題となりうる。界面は一般に対称性が破れた環境であり、その近傍の分子は多かれ少なかれランダムからずれた秩序構造を形成する。両親媒性分子を含むような場合、自己組織化構造を形成することもまれではない。しかし分子シミュレーションによって秩序構造を実現することは、それ自身がしばしば挑戦的な課題である。分子シミュレーションで扱うことのできる系の大きさや時間の上限は、計算機の進歩につれて拡大しているが、それでも我々が通常の実験で観測する系の大きさや時間をカバーするには到底及ばない。そのため現実の系で構造を形成するのに必要な時間・空間スケールは、容易に分子シミュレーションの限界を超えてしまうからである。この困難は界面系に限らず、多くの問題、たとえばタンパク質の折り畳み問題などにも共通する。そのような場合、シミュレーションを行う際に仮定した界面構造が正しいという保証がなく、現実にはない構造を調べて誤った結論を出すことになりかねない。計算化学において計算機がはじき出す結果は、妥当であるという検証ができなければ、しばしば信頼に値しない。その困難を避けるためには、計算で扱う界面系の構造を実験結果と合わせて検証できる方法をもっていることがとりわけ強く望まれる。

要するに、計算化学だけで界面系を解明するのには限界があり、その限界を超えるためには分子レベルの詳細な情報を与える実験計測との協力体制が求められる。筆者は液体界面の解明に向けて、分子シミュレーションと界面和周波発生分光との協力体制を築く先駆的な仕事を実施してきた。液体界面の詳細を調べる代表的な2つの手法を相補的に組み合わせることを可能とすることにより、単独の手法の限界を超える界面の知見が見えてきたことを以下に紹介したい。そこで次節で和周波発生分光を理論的に計算するアイデアを解説し、その応用として水溶液界面の構造への展開を紹介する。

3. 和周波発生分光の理論計算

和周波発生分光は、Figure 1の中央パネルのように2つのレーザー光を界面に照射して発生する和周波のシグナルを検出する手法である。これは2次の非線形光学過程であって等方的な媒体では起こらず、対称性の破れた界面から信号が発生する。とくに可視光と赤外光を入射して、赤外振動数の関数として和周波信号を観測し、界面分子の振動スペクトルを得ることが多い。以下では液体界面を扱う前提として、和周波発生分光の定式化の基本的なアイデア

Figure 1. Typical experimental techniques of microscopic probe for liquid interfaces. (left) surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, (middle) vibrational sum frequency generation spectroscopy, (right) atomic force microscope operated in liquids.

を描写してみる。

このような過程を扱うには、外場に対する一種の応答量を計算することになる。これには大きく分けて2つの流儀が考えられる。(i)実際に外場をかけてみて応答を直接計算する方法、および(ii)外場をかけない平衡状態で系の性質を調べて、応答量を求める方法である。(i)の方法は応答の計算として直接的にみえるが、実際のSFGスペクトルの計算では(ii)の方法を取っている。(i)の方法を取ろうとしても、実際に印加されるレーザー光が分子運動に与える影響は系内の分子間力に比べて微弱なため、(i)の方法で応答を精度よく計算しにくいこと、および2つのレーザー場を印加しながら時間や振動数をかえて一度に応答を計算することは困難なためである。(ii)の方法をとるためには、予め求めたい応答量を平衡状態に基づいて定式化しておく必要があることは言うまでもない。一般に外場への系の応答が平衡状態の性質で表されることは^{注1}、線形応答理論のエッセンスであり、しばしば実際にみられる。和周波発生分光の場合には、可視光の電場 $E(\omega_{\text{vis}})$ と赤外光 $E(\omega_{\text{IR}})$ によって発生する和周波の分極応答 $P(\Omega = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}})$ は、

$$P_p(\Omega) = \chi_{pqr}^{(2)}(\Omega, \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}}) E_q(\omega_{\text{vis}}) E_r(\omega_{\text{IR}}) \quad (p, q, r = x \sim z) \quad (1)$$

となり、ここに含まれる2次の非線形感受率テンソル $\chi^{(2)}$ の定式化が必要である。この表式は、 $\omega_{\text{vis}} = \omega_{\text{IR}}$ とすれば第2次高調波発生 (SHG) でも共通である。

$\chi^{(2)}$ の計算はSHGにもSFGにも共通の中心課題で、その定式化も共通点が多いが、しかしスペクトルの実際的な計算手法はかなり異なっている。(可視や紫外光の)SHG分光では、系の非線形応答は系の電子状態がひき起こすので、 $\chi^{(2)}$ スペクトルの計算は電子状態の計算に帰着する。系の原子配置を適当な平衡状態でサンプリングして、その構造での非線形感受率を分子軌道法や密度汎関数法で求めればよい。しかしSFGの振動分光では、赤外振動数 ω_{IR} に

対する $\chi^{(2)}$ の依存性が問題とされるため、系の振動状態との共鳴効果を表すことが鍵となる。原子配置の振動の効果を取り込む方法として、筆者はエネルギー表示の理論¹²と時間依存表示の理論¹³の2つの定式化を提案した。両者は $\chi^{(2)}$ の表式として原理的に等価であり、その詳細は他の総説を参照してほしい^{14,15}。たとえば後者の時間依存表示の方法では、 $\chi^{(2)}$ の中の振動共鳴項は

$$\chi_{pqr}^{(2), \text{res}} = \frac{i\omega_{\text{IR}}}{kT} \int_0^\infty \langle A_{pq}(t) M_r(0) \rangle \exp(i\omega_{\text{IR}} t) dt \quad (2)$$

と、全系の分極率 A と双極子モーメント M の時間相関関数を用いて与えられる。(2)式によれば、時々刻々変化する界面系の分極率と双極子モーメントを計算できれば、そのまま $\chi^{(2)}$ の振動スペクトルが求められる。この手法の解析には、実測スペクトルをフィッティングするような曖昧さを含まず、分子シミュレーションで計算された界面系とその系のSFGスペクトルを直接対応づけることを可能とする。そのスペクトル計算の信頼性は分子シミュレーションの精度にかかっており、分子モデルが界面系の構造や分極の物性 (A, M) を正しく表すならば、 $\chi^{(2)}$ の実測スペクトルを計算で予測することも可能である。実際、筆者らの研究グループでは、水溶液系を中心にして汎用的な分子モデリングが開発され、多くのスペクトル計算に応用されてきた。

4. 水溶液界面の構造

水は我々の最も身近な液体で、多くの溶質分子を溶かす良い溶媒でもある。またバルク中で独特の水素結合ネットワークを形成して、様々な特異な物性を示すことも良く知られている。水の関わる不均質現象の起こる舞台として、水溶液の表面の重要性は言うまでもない。水溶液の表面を明らかにすることは、液体界面の分子科学において試金石であり、我々の分子シミュレーションと界面和周波発生分光の研究においても最も集中的な研究がなされてきた^{14,15}。ここでは水溶液表面を例にして、理論と実験の共同で解明

されてきたいくつかのトピックスを紹介する。

4.1 電解質水溶液表面のイオン構造

食塩水のような電解質水溶液では、溶けた溶媒は一定の平衡で電離して分布している。たとえば NaCl 水溶液では、バルク内では完全解離して Na^+ と Cl^- が水和されると高校レベルの教科書でも説明されている。それでは、表面はどうなっているのか。この一見簡単な問いに対する答えは、長い間確立できなかった。それは上に述べたように、液体表面の分子を選択的に見られなかったため、推測の域を出なかったためである。古くから多くの無機イオンは表面張力を上げることが知られており¹⁶、これはギブスの等温吸着式より熱力学的に溶質が負の表面過剰量をもつと解釈される。また Onsager と Samaras は溶液表面を誘電体モデルで考察し、一般にイオンは水表面から反発する鏡像力を受けて遠ざかると説明した¹⁷。

しかし 2001 年に Jungwirth と Tobias は分子シミュレーションによって電解質水溶液表面を計算し、新たなインパクトをもたらした¹ (Figure 2)。水表面でのイオン分布はイオン種によって多様であり、表面から遠ざかるイオンもあるが、ある種のイオン (I^- , Br^- など) はむしろ表面第一層に好んで分布するという予想を与えた。これが正しいのか検証するには、分子レベルで界面を観測できる測定が必要であり、2004 年に Richmond と Allen の 2 つのグループが独立に NaX 水溶液 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の SFG スペクトルを報告した^{7,18}。両者の報告したスペクトル自体はほぼ同じであり、たとえば NaI 水溶液表面の OH 振動スペクトルは純水からのずれを示している。これは界面分子の何らかの構

造変化を示しているが、しかしその解釈はそれほど容易でなく、Allen らはこのスペクトル変化は分子シミュレーションの予想を支持すると考えたが、Richmond らはバンド解析を行って表面第一層の構造変化ではないと推定した。

この食い違いは、界面分光のもつ大きな問題点を示している。和周波分光は界面分子の変化を鋭敏に検出できるが、その変化を分子レベルの界面構造に結び付けることはしばしば容易ではない。現在の界面分光にとって最大のボトルネックは、得られた結果を正しく解釈する手法にあるといえる。筆者らのグループでは界面系の分子シミュレーションを用いて、和周波スペクトルを計算で求める手法を開発しており、それを NaX 水溶液表面に適用した。そこで SFG スペクトル変化を正しく再現するとともに、強度変化や偏光依存性などを詳細に明らかにして、SFG のスペクトル変化が確かに界面活性なイオン種の存在によることを証明した¹⁹。

電解質イオンによる SFG スペクトル変化の機構を簡単に描写すると、Figure 3 のようになる。電解質のアニオンとカチオンは、一般に表面への近づきやすさに差があり、結果として表面近傍で電荷分布が分離して電気二重層が形成される。電気二重層に挟まれた水分子は電場の影響を受けて配向が変化し、それが SFG スペクトルに反映される。形成される電気二重層の向きや大きさはイオン種によって多様であり、SFG スペクトルの変化はわずかな電荷分離に対しても敏感である。近年の実験では和周波シグナルの強度だけでなく、ヘテロダイン検出によって和周波シグナルの位相も測定できるようになり、配向変化の上向きと下向きを区別することも可能となってきた^{20,21}。表面に近づかな

Figure 2. (Left) MD snapshots and density profiles for NaF and NaI solution surfaces¹, where blue, green, black, and red symbols denote H_2O , Na^+ , F^- , and I^- , respectively. (Right) corresponding *spp*-polarized SFG spectra in the OH stretching region^{6,7}, where the thin and thick lines denote pure water and the solution, respectively. Reproduced from Refs. 1 and 7 with modifications.

Figure 3. Schematic illustration of the electric double layers and their perturbation on $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectra (red lines) for NaI and HCl solutions. The reversed electric fields in the double layers perturb the $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectrum of pure water (blue line) to the opposite direction.

い（埋もれた）イオン（ F^- , SO_4^{2-} など）からなる電解質水溶液でも、表面 2–3 層かそれ以下のやや深い領域で電荷分離がみられる場合、SFG スペクトルの変化が現れる。このときの変化は、表面一層の構造変化ではないことに注意する必要がある²²。

4.2 表面での電離平衡

電解質のなかでも弱酸のように完全解離でない場合、表面構造の解明はよりチャレンジングである。電離平衡が濃度や温度など熱力学条件に依存するので、表面近傍での電離平衡はバルク中とは異なる可能性がある。表面でのイオン組成が未知である状況で分子シミュレーションを実施することは難しい。そこで考えられる一つの方法は、電離と再結合を扱える第一原理シミュレーションを行うことであるが、しかしイオン解離の自由エネルギーに対する表面とバルクの違いを熱エネルギー以上の精度で再現し、かつその電離平衡をシミュレーションで実現することは非常に難しい問題である。この状況は、計算化学で取り扱う界面が正しいという保証がない典型的な一例といえる。

このような代表的な系として、硫酸水溶液があげられる。硫酸は 2 段階の酸解離

を起すが、とくに第 2 解離の pKa^2 は 1.99 であってバルク中でも必ずしも完全解離にならない。硫酸水溶液の界面は、大気中の硫酸エアロゾル表面の不均一反応など関連分野でも関心の高い対象であり、筆者らは SFG 測定と MD 計算の緊密な協力体制をもとに、この表面構造の解明を試みた^{23,24}。

表面でのイオン組成は予め分からないが、一般に表面は

イオンの溶媒和にとって不利であるため、表面ではイオンの形成が抑えられる可能性がある。そこで我々は、イオン組成として考えうるいくつかの場合を想定して、その仮定のもとに形成される表面構造を分子シミュレーションで計算して SFG スペクトルを予想し、実験のスペクトルと合致する場合を見出すというアプローチをとった。実験の側では、通常測定される水の OH 伸縮領域のスペクトルに加えて、産総研の宮前孝行博士が溶質（硫酸およびそのイオン）の SO 伸縮領域のスペクトルを偏光面を変えて測定し、得られたすべての実験的なスペクトルの特徴を説明できる界面構造を同定した。その結果、20 mol% 程度の硫酸水溶液の界面近傍では、第 1 解離はバルク中とはほぼ変わらないが、第 2 解離はバルク中と異なり、強く抑制されていることを明らかとした。表面の電気二重層は H_3O^+ と HSO_4^- によって形成され、 SO_4^{2-} の寄与はほとんどない。この成果は、分子シミュレーションが実験のスペクトルを後から解釈するに留まらず、スペクトルの測定結果を予想できるだけの精度をもつことによって初めて可能となったもので、SFG 実験と理論計算の相補的な協力体制を示すプロトタイプとなった。

4.3 水表面での H_3O^+ と OH^-

水中では自己解離によって H_3O^+ と OH^- イオンが常に存在し、その割合は pH によって変化する。 H_3O^+ と OH^- の表面への近づきやすさの違いによっては、水表面での相対的な濃度はバルク中と異なり、表面では実効的な pH がバルク中とは異なる可能性がある。水表面の実効的な酸性度・塩基性度は、近年いくつかの分野にまたがって大きな議論を呼んでいる問題である²⁵。分子シミュレーションによると、水表面は実効的に酸性度が高いと考えられる²。それは H_3O^+ は表面第一層に存在しやすい典型的なイオンであるためである。しかし他の分野では、水表面は塩基性と考え

Figure 4. Contradictory perspectives about the acidity of water surface. (Left) MD snapshot of water surface including H_3O^+ and OH^- , which supports the acidic surface.² (Right) electrophoresis measurement of bubbles in pure water supports the basic surface,^{5,6} where the buoyant bubbles are attracted to a positive electrode under the alternating lateral electric field, and thus trace zigzag trajectories.

えられることが多い⁶。たとえば電気泳動実験によると水表面は負に帯電しやすく、純水中の気泡表面でも負に帯電していることが示され、これは OH^- の方が表面に集まりやすいと解釈されている⁵。分野間で相反する見解を解決するには、共通の現象を異なる角度から取り上げて比較検討することが必要であると思われる、今後の大きな課題である。

水表面の分子科学の分野では、 H_3O^+ が表面第一層に存在しやすいことはほぼ一致した見解である。分子シミュレーションや界面分光などの測定も、一般にこの描像を支持している。塩酸や硝酸などの水溶液では表面張力が低下し、ギブスの吸着式より溶質の表面過剰が正となる結果とも矛盾しない¹⁶。一方 OH^- については、表面に存在しやすいのか埋もれる傾向が強いのか、さまざまな実験や計算で結果が食い違う。理論計算の中でも、計算のレベルやカウンターイオンの扱いなどによって不一致がみられる。この食い違いを解決するには、異なる実験や計算を同じ土俵の共通の系で比較できることが望まれる。そこで NaOH 水溶液の実測 SFG スペクトルを分子シミュレーションと合わせて比較検討し、その妥当性を検証した。

NaOH 水溶液の実測 SFG スペクトルの虚部を純水のそれと比較すると、通常の水の水素結合の振動数領域 ($3,300\text{--}3,600\text{ cm}^{-1}$) では水の上向き配向が誘起されるのに対して、強く水素結合した低振動数の水 ($3,000\text{--}3,200\text{ cm}^{-1}$) では下向き配向が強まることが大きな特徴である²⁶ (Figure 5)。表面で形成される電気二重層の電場が水分子の配向を変えるのであれば、水素結合の強さによって配向の向きが異なることは説明できない。筆者らの分子シミュレーションでは、NaOH 水溶液の実測 SFG の特徴を正しく再現するとともに、その理由も明らかにした³。 Na^+ と OH^- のつくる電気二重

Figure 5. *ssp*-polarized imaginary spectra of $\chi^{(2)}$ for pure water (black) and 1.2 M NaOH aqueous solution (red). Upper panel: MD calculation, lower panel: experiment. Reproduced from Ref. 3.

層は、界面のやや深い領域に現れ、その電場は全体に上向き配向を誘起する。一方低振動数の成分には、 OH^- の第1溶媒和圏の寄与が大きく、下向き配向が支配的である。この傾向は OH^- が表面に露出しているときには現れず、表面の OH^- が第1溶媒和圏を十分にまとめて埋もれていることを明らかとした。

5. 界面分子科学の目指すもの

以上のように分子シミュレーションと界面分光の協力で、界面分光の結果を精密に解析することが可能となり、液体界面の第1層や数層での分子配向や分布の信頼できる情報が明らかになってきた。このような詳細な分子情報は、液体界面の分子科学を展開するうえで基礎となる知見である。この状況をふまえて、液体界面の分子科学は今後何を目標

すのか。初めに述べたように、液体の界面現象は多くの関連分野で取り上げられてきた対象であり、その理解を分子科学の精密さで塗り替えていくことが現実的な目標となってきた。今後の対象は分野の広がりに応じて非常に多様であり、筆者が全てを尽くすことはできないが、興味深い例をいくつかお示しする。

5.1 バブル・エアロゾル

気液界面の詳細な知見は、バブルやエアロゾルの理解を深めることに直接に関連する。バブルは気液二相流の工学や水処理の分野などで実用上も重要であり、近年ではマイクロバブルやナノバブルと呼ばれる微小気泡が関心を集めている²⁷。これらの微小気泡は浮力が弱く、液中で消滅する際に発光やラジカル形成など特異な挙動や反応場を示すといわれている。微小気泡の極端に曲率の大きな界面には、マクロな記述を超えて分子レベルの理解が求められ、また液中で消滅する瞬間には大きな非平衡条件が関わると考えられる。今後の分子科学が解明すべきチャレンジングな問題である。

近年の大気環境化学では、気相均一系の化学のみならず、エアロゾルの関わる不均質化学が大きな研究対象となっている。酸性雨、成層圏オゾン破壊、地球温暖化など多くの現代的な問題で重要な役割を果たすためでもある。エアロゾル化学で現れる界面の組成や構造はさまざまで、化学的

に規定しにくい界面を扱うことも多く、理論計算と室内実験に留まらずフィールド観測との協力も求められる。不均質取り込み反応、核生成、雲凝結など分子科学のレベルで解明すべき問題も多く残されており、今後の分子科学の貢献が期待される。とくに気相の分子科学者にとっても活躍の余地が大きい。

5.2 電気化学との連携

溶液界面の研究、とくに電極界面や液液界面には電気化学的な観測手法が適しており、多くの研究がなされてきた。電気化学で観測される反応や電荷移動などは、しばしば nm オーダーの界面に特有の現象で、その意味では界面選択的な観測がなされうる。また 1 モルの電荷量（ファラデー定数 96,500 C/mol）が巨大であることから明らかに、電荷量の検出は微量でも敏感であり、微量な界面分子が電荷変化を伴うときには高い感度で検出が可能である。電気化学測定は界面での電荷移動量を捉えるもので、その結果を界面の分子描像と結びつけて理解することには、やはり界面分光の解釈と同様の困難がしばしば存在する。電気化学の界面過程を分子シミュレーションや界面分光によって相補的に明らかにできれば、今後の発展性は大きい。

その一例として、電極界面にイオンが接近して外部ヘルムホルツ層と内部ヘルムホルツ層の間を遷移する過程を分光学的に初めて観測した研究がある。山方や大澤らは表面

Figure 6. Observed time-resolved differential SEIRAS spectra of a CO-covered Pt electrode in 0.02M Pr_4N^+ (tetrapropyl ammonium)-containing solution after potential jump of the electrode. Upper panels: IR spectra in CO, Pr_4N^+ , and water. Lower panel: proposed transition mechanism involving solvation/desolvation of Pr_4N^+ ions at the solution-electrode interface. Reproduced from 4 with modifications.

増強赤外吸収 (SEIRAS) を用いて、電極電位を変化させた差スペクトルを観測し、電極表面でのイオンの溶媒和構造の変化を選択的に観測した²⁸ (Figure 6)。この遷移に伴う溶媒和構造や障壁のメカニズムの理解は、電気化学反応機構においても重要である。それに対して筆者らは、微小な差スペクトルを従来よりもはるかに精度良く求める計算手法を開発し²⁹、新たな理論計算と分光測定との共同研究を進めている。

5.3 界面の物質移動と応用

膜分離、センサー、抽出など界面の多くの機能において、物質移動が根本的な重要性をもっている。電気化学系の反応速度などにもみられるように、不均質系で観測される物質移動は界面とバルクの両方の寄与が含まれ、界面の物質移動速度を分離することは実験的にもしばしばチャレンジングな問題である^{30,31}。電気化学測定でも微小界面を用いて界面物質移動を捉える研究が進んでおり³²、界面での詳細な移動機構の解明をもとに拡散二重層のマクロスケールの効果を統合する新たな理解が求められる。

界面近傍ではしばしばイオン対を形成して物質移動に影響を与え、その効果は相間移動触媒の機能とも直接に関連する。また溶液界面での物質移動の際に非常に大きなゆらぎを示すことが分子シミュレーションで示されて以来³³、それが物質移動において重要な役割を果たすのではないかという理論的な指摘がある³⁴。本文で述べたように溶液界面の平衡構造が詳細に明らかになりつつある現在、界面の物質移動における柔らかなゆらぎの機構を解明することが必要である。

6. まとめ

液体界面の化学現象は身近にあふれていて重要であるだけに、化学やその関連分野で多くの研究がなされてきた。しかし分子科学のレベルでの液体界面の詳細な理解は、比較的遅れていたといえる。その大きな理由は、(i)液体界面の分子を選択的かつクリアに測定する手法が乏しいこと、および(ii)得られた実験的な知見を界面構造やダイナミクスと結びつける解釈が難しいこと、の2つによると考えられる。この2つの課題の解決は液体界面に限らず、一般に物理化学が果たすべき最も基本的な使命であるといってもよい。近年の界面分光測定や分子シミュレーションの進歩は、液体界面の解明に対して、上の2つの課題の両面において新たな光を当てることを可能としてきた。とりわけ、理論と実験の緊密で相補的な協力体制をつくることで、単独の実験や理論計算では得られない知見を確立することが可能となることを示してきた。

液体界面に対する分子科学の貢献はまだ基礎的な段階にあるといえ、さまざまな関連分野への応用はこれからの課題である。この応用の大半は、分子科学と関連分野の境界

の枠をまたがった研究となるであろう。関連分野においても分子レベルの詳細な理解は強く望まれているものであり、分子科学が今後の貢献を示していくことが期待されていると思う。

本原稿で紹介した筆者らの研究は、本研究室の高橋英明准教授、石山達也博士 (現富山大学)、白鳥和矢博士 (現三菱化学) などとの共同研究の成果である。また筆者の研究室で学位を取得された今村貴子さんや坂口俊君を初めとする学生の方々の成果でもある。実験計測の面では、宮前孝行博士 (産総研)、大内幸雄教授 (東工大)、山方啓博士 (豊田工大)、大澤雅俊教授 (北大)、田原太平博士 (理研) とその研究グループとの共同研究に感謝申し上げる。

注

- 1 平たくと考えると、ある人 (系) が非常事態 (外場中) に置かれたときの行動は、普段の振る舞い (平衡状態でのゆらぎ) をよく観察していると予測できるということである。

参考文献

- (1) Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10468.
- (2) Buch, V.; Milet, A.; Vacha, R.; Jungwirth, P.; Devlin, J. P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 7342.
- (3) Imamura, T.; Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C* **2014**, in press, DOI: 10.1021/jp502890s.
- (4) Yamakata, A.; Soeta, E.; Ishiyama, T.; Osawa, M.; Morita, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15033.
- (5) Takahashi, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21858.
- (6) Beattie, J. K.; Djerdjev, A. M.; Warr, G. G. *Faraday Discuss.* **2009**, *141*, 31.
- (7) Raymond, E. A.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5051.
- (8) Ghosal, S.; Hemminger, J. C.; Bluhm, H.; Mun, B. S.; Hebenstreit, E. L. D.; Ketteler, G.; Ogletree, D. F.; Requejo, F. G.; Salmeron, M. *Science* **2005**, *307*, 563.
- (9) Masuda, T.; Yoshikawa, H.; Noguchi, H.; Kawasaki, T.; Kobata, M.; Kobayashi, K.; Uosaki, K. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 111605.
- (10) Jungwirth, P.; Finlayson-Pitts, B. J.; Tobias, D. J. (eds.), *Chem. Rev.* **2006**, *106*, no. 4, "Structure and Chemistry at Aqueous Interfaces".
- (11) Fukuma, T.; Ueda, Y.; Yoshioka, S.; Asakawa, H. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 016101.
- (12) Morita, A.; Hynes, J. T. *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 371.
- (13) Morita, A.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 673.
- (14) Morita, A.; Ishiyama, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5801.
- (15) Ishiyama, T.; Imamura, T.; Morita, A. *Chem. Rev.* **2014**, in press, DOI: 10.1021/cr4004133.
- (16) Randles, J. E. B. *Phys. Chem. Liq.* **1977**, *7*, 107.
- (17) Onsager, L.; Samaras, N. N. T. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 528.
- (18) Liu, D.; Ma, G.; Levering, L. M.; Allen, H. C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2252.
- (19) Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 738.
- (20) Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Tian, C. S.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.*

- 2008, 100, 096102.
- (21) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 204704.
- (22) Imamura, T.; Mizukoshi, Y.; Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 11082.
- (23) Miyamae, T.; Morita, A.; Ouchi, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2010.
- (24) Ishiyama, T.; Morita, A.; Miyamae, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 20965.
- (25) Petersen, P. B.; Saykally, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 458, 255.
- (26) Tian, C.; Ji, N.; Waychunas, G. A.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13033.
- (27) 柘植秀樹他, マイクロバブル・ナノバブルの最新技術Ⅱ ; シーエムシー出版 : 東京, 2010.
- (28) Yamakata, A.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6892.
- (29) Sakaguchi, S.; Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 144109.
- (30) Dryfe, R. A. W. *Adv. Chem. Phys.* **2009**, 141, 153.
- (31) Girault, H. H.; In *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Vol. 23, Bard, A. J.; Zoski, C. G., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2010; p. 1.
- (32) Liu, S.; Li, Q.; Shao, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2236.
- (33) Benjamin, I. *Science* **1993**, 261, 1558.
- (34) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 1618.
- (受理日 2014 年 5 月 20 日)

森田 明弘 (もりた あきひろ)

所属 : 東北大学大学院理学研究科化学専攻

専門分野 : 計算分子科学

連絡先 : 〒 980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

電子メール : morita@m.tohoku.ac.jp

URL : <http://comp.chem.tohoku.ac.jp/>