

水溶液-固体界面における無機イオンの振る舞い Behavior of Inorganic Ions at “Aqueous Liquid – Solid” Interfaces

○赤木 和人(東北大 AIMR)

◦Kazuto Akagi (AIMR, Tohoku Univ.)

E-mail: akagi@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

固体基板とタンパク質との相互作用や、そのタンパク質の構造・電子状態は、周囲の液体水やイオン種から少なからぬ影響を受けるものと思われるが、微視的な理解はまだあまり進んでいない。最近では古典分子動力学法での全原子計算もサイズの的に可能になってはいるが、水分子とイオン種との相互作用に限っても注意深い取り扱いを要するため、密度汎関数法 (DFT 法) のように電子状態を考慮した計算手法との併用が望ましい。本講演では、水溶液と固体基板との界面近傍での無機イオンの空間分布やダイナミクスについて DFT 法に基づく分子動力学計算で得られた知見を紹介し、「バイオインターフェース」を考える一助としたい。

液体の水は分子間に働く「水素結合」によって 3 次元のネットワークを形成している。また、水分子は極性を持ち、陽イオンと陰イオンそれぞれの周りで異なる配向を取る。これらの要素のせめぎ合いの結果、イオン種の電荷・形状・大きさなどを反映した水和構造が形成され、これにイオン間の相互作用も加わって複雑な溶液構造となる。たとえば、0.1 mol/l の NaCl 水溶液 (生理食塩水よりも薄い) でも拡張 Debye-Hückel モデルからのずれが無視できず、微視的な描像として Na⁺ と Cl⁻ がイオン対を形成する様子などが報告されている[1]。

さらに、固液界面の水素結合ネットワークはバルク水中と同じ構造を保つことができず、自由エネルギーが小さくなるように再構成される。これは水分子の空間分布の調整を伴い、原子間力顕微鏡 (FM-AFM) で観察されているような層状の疎密構造を界面近傍に生じる[2]。この界面での水の構造化とイオンによる水の構造化とのせめぎ合いによって特有の溶液構造が現れる。前述の NaCl 水溶液の例では、接している固体表面の性質を反映して Na⁺-Cl⁻ 対の解消や電気二重層の形成が見られる。その他、疎水性の固液界面近傍ではバルク水溶液中よりも水素イオン濃度が高くなる様子など、基板や吸着分子の酸解離平衡や荷電状態を考える上で興味深い知見も併せて紹介したい。

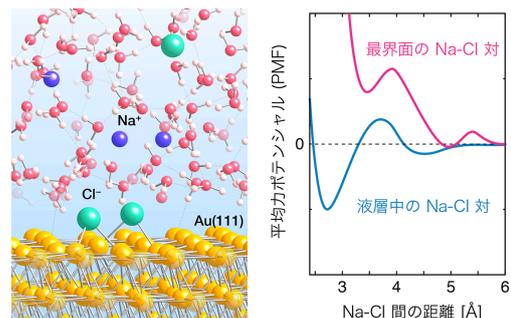


図 NaCl 水溶液/Au(111) 界面の第一原理分子動力学計算のスナップショット (左) と界面近傍および溶液中での Na-Cl イオン対について得られた平均力ポテンシャル (右)。アニオンの水和構造の変化によりイオン対が解消している。講演ではイオン結晶の基板についても考察する。

参考文献

[1] J. Timko *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **132** (2010) 114510.

[2] T. Fukuma *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 016101.