



令和 6 年 2 月 21 日  
国立大学法人弘前大学

報道関係各位

## 大気中へのヨウ素放出経路の新たな環境化学的知見 —ヨウ化物イオン水溶液の最表面は、三ヨウ化物イオンに覆われていた—

### 【本件のポイント】

- 界面選択的な振動分光法とシミュレーションを組み合わせ、ヨウ化物イオンを含む水溶液表面の重水分子の OD 基の配向と数を定量的に評価することに成功しました。
- 定量的な評価によって、ヨウ化物イオンの水溶液の最表面は、ヨウ化物イオンではなく、三ヨウ化物イオンによって覆われていることを明らかにしました。
- 無酸素・暗所条件下で、ヨウ化物イオンの三ヨウ化物イオンへの化学変換が示唆され、環境問題として注目を集めている大気中へのヨウ素放出経路の新たな知見が得られました。

### 【本件の概要】

弘前大学大学院理工学研究科の関貴一助教、マックスプランク高分子研究所 (Max-Planck Institute for Polymer Research, Germany) の Mischa Bonn 教授と Yuki Nagata 博士らの共同研究グループは、高精度で界面選択的な振動分光法と第一原理分子動力学 (*ab initio* Molecular Dynamics, AIMD) シミュレーション※1 を組み合わせ、ヨウ化物イオン水溶液の最表面が、無酸素・暗所条件下で自発的に発生した三ヨウ化物イオンによって支配されていることを明らかにしました。

ヨウ素などのイオンを含む水溶液の表面は、エアロゾル※2 形成の重要な場として大気化学的観点から注目を集めてきました。これまで水溶液表面のイオンは、イオンの界面活性※3 について長らく議論されてきた一方で、水溶液表面におけるイオン種の組成、特に大気化学的に注目を集めるヨウ化物イオンの水溶液表面における化学安定性については不明な点が多く残っています。

このヨウ化物イオンの水溶液表面における化学安定性を明らかにするために、本共同研究グループは高精細に界面の水分子の水素結合構造を認識するヘテロダイン検出和周波発生振動分光法 (heterodyne-detected sum-frequency generation spectroscopy, HD-SFG) ※4 と AIMD シミュレーションを組み合わせ、水溶液最表面の重水分子の OD 基の数密度を定量的に評価することで、無酸素・暗所という温和な条件下でヨウ化物イオンから三ヨウ化物イオンが生成され、さらにその異様に高い界面活性のため三ヨウ化物イオンが水溶液最表面を覆い尽くしていることを突き止



めました。この発見は、気液界面が無酸素・暗所条件下でも三ヨウ化物イオンを発生させるユニークな反応場であることを示し、微量でも発生した三ヨウ化物イオンが大気中へヨウ素放出の新たな経路になりうることを示唆しています。

なお本研究成果は米国化学会誌『Environmental Science & Technology』にオンライン掲載されました。(2024年2月14日)。

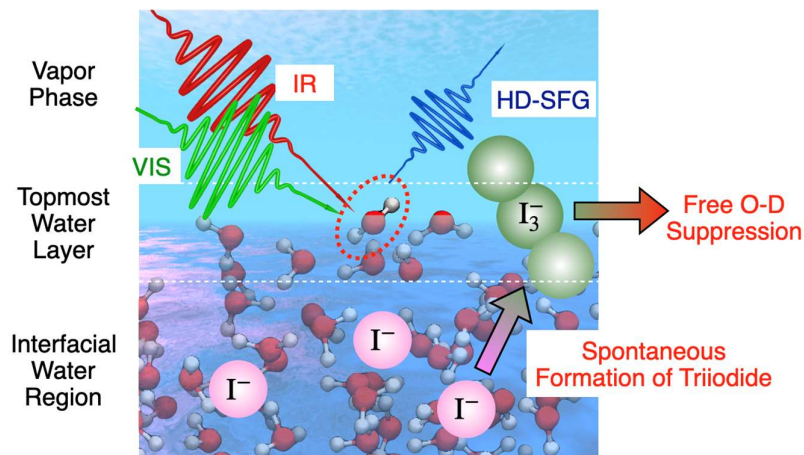


図 1. SFG 分光法で明らかになった、ヨウ化物水溶液表面のヨウ化物イオンと三ヨウ化物イオンの局在性を示した界面分子描像の模式図。ヨウ化物イオンは界面に存在しているものの、水溶液最表面は三ヨウ化物イオンによって支配されている。

#### 【本件の背景】

ヨウ素などのイオンを含む水溶液の表面は、エアロゾル形成の重要な場として大気化学的観点から注目を集めてきました。ヨウ素は他のハロゲン元素と比べ、多くの酸化数を取り最も低い電子親和性を示すことから、高い化学反応性を予想されています。そのため水溶液表面のような特殊な水和環境でオゾンなどの酸化剤が存在する場合、ヨウ化物イオンはヨウ素酸や三ヨウ化物イオンへと化学変化し、エアロゾル形成を促進するヨウ素を大気中へ放出している原因物質になっているのではないかと指摘されてきました。

このような観点から、これまでヨウ化物イオンを含むヨウ化物ナトリウムやヨウ化物カリウムの水溶液表面における界面活性などを焦点に、詳細な表面分光・質量測定実験や理論研究が行われ、多くの知見が得られてきました。これらの先行研究では、水溶液表面にはヨウ素酸イオン( $\text{IO}_3^-$ )や三ヨウ化物イオン( $\text{I}_3^-$ )などの多原子ヨウ素種が存在せず、ヨウ化物イオン( $\text{I}^-$ )のみが安定に存在するとされ、水溶液表面という特殊な環境におけるヨウ化物イオンの化学安定性については議論されていませんでした。そのため「ヨウ化物水溶液の表面では、無酸素・暗所条件下でも従来の予想通りヨウ化物イオンが安定に存在するのか？そうでなければ、どのようなヨウ素化合物種が安定に存在するのか？」という点については明らかになっていませんでした。



そこで本共同研究グループは、高精度のHD-SFGとAIMDシミュレーションを組み合わせ、無酸素・暗所という条件下でヨウ化物イオンの界面活性を評価することで界面安定ヨウ素化合物種を特定することにしました。

【本件の内容】

HD-SFG分光法で得られる振動子の振動応答は、二次の非線形感受率 ( $\chi^{(2)}$ ) の虚部 ( $\text{Im}\chi^{(2)}$ ) として取得でき、その信号の符号は振動子の界面に対する上向き・下向きなどの絶対配向の情報を表しています。空気-重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 界面のHD-SFGスペクトルは図2のようになります。振動数に応じて、水素結合している下向きの重水分子のO-D伸縮振動 ( $2600\text{cm}^{-1}$ 以下)、重水分子のO-D非対称伸縮振動 ( $2600\text{-}2700\text{cm}^{-1}$ の肩)、そして上向きの空気に突き出した重水分子のOD基 (フリーOD基) のO-D伸縮振動 ( $2730\text{cm}^{-1}$ 付近) など詳細な界面の水分子の構造を見ることができます。本研究ではHD-SFG分光法を拡張した偏光依存HD-SFG (polarization-dependent HD-SFG, PD-HD-SFG) ※5を利用することで、水溶液最表面に存在する水分子のフリーOD基の数を求め、ヨウ化物イオンの界面活性を定量的に評価しました。さらにAIMDシミュレーションから種々のヨウ素化合物の界面局在によるフリーOD基の数密度の減少を求め、実験値と比較することで水溶液最表面に存在する化学種の特定を目指しました。

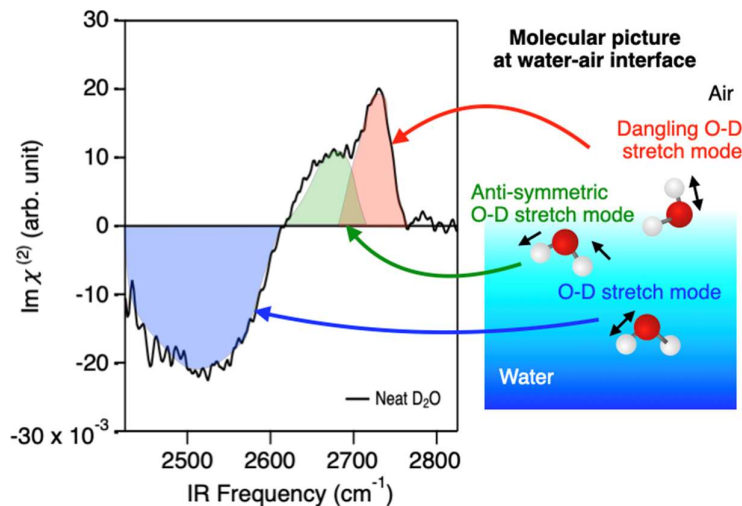


図2. 空気-重水界面から得られたHD-SFGスペクトルとその界面の分子描像の模式図。フリーOD基の振動応答を調べることで、水溶液最表面の分子環境を調べることができる。

図3(a, b)には、窒素雰囲気下で種々の濃度に調整したヨウ化ナトリウム水溶液をPD-HD-SFG測定し得られたフリーOD基のO-D伸縮SFGスペクトル ( $\text{Im}\chi_{yyz}^{(2)}$ と $\text{Im}\chi_{zzz}^{(2)}$ ) を示しています。ヨウ化ナトリウムの濃度が増えるにつれ、 $2730\text{cm}^{-1}$ 付近のフリーOD基のO-D伸縮振動モードの寄与が



減少していることがわかります。 $\text{Im}\chi_{yyz}^{(2)}$ と $\text{Im}\chi_{zzz}^{(2)}$ におけるSFG信号の大きさは、振動子の界面垂直方向に対する配向と振動子の数密度に依存しています。それらの寄与を慎重に分離した結果、**図3(c)**に示すようにヨウ化ナトリウムの濃度 ( $[\text{NaI}]$ ) を上昇させるにつれ著しく水溶液表面のフリーOD基の数密度が減少していることがわかりました。それをAIMDシミュレーションから求めたヨウ化物イオンによるフリーOD基の数密度の変化と比較すると、予想に反しヨウ化物イオンはフリーOD基の数密度を減少させないことがわかりました。この結果は、ヨウ化物イオンは界面には存在するものの水溶液最表面には現れないということを意味しています。では、どのようなヨウ素化合物が水溶液最表面に存在しているのでしょうか？

そこで我々は多原子ヨウ素種として提唱され、かつ疎水性イオンであると考えられる三ヨウ化物イオンに注目することにしました。三ヨウ化物イオンによるフリーOD基の数密度の変化をAIMDシミュレーションにより検証すると、フリーOD基の数密度が劇的に変化することがわかり、実験結果を見事に再現することが明らかになりました (**図3(c)**)。この結果は、無酸素・暗所条件下でヨウ化物イオンは三ヨウ化物イオンを生成し、水溶液最表面は三ヨウ化物イオンに支配されていることを示しています。興味深いことに、三ヨウ化物イオンの界面活性は驚くほど高く、紫外一可視吸光度測定の結果とシミュレーションから求めた界面イオン密度を踏まえて考えると、バルクと最表面との濃度比はおよそ1億倍 ( $\sim 10^8$ 倍) にも及ぶことが示唆されました。

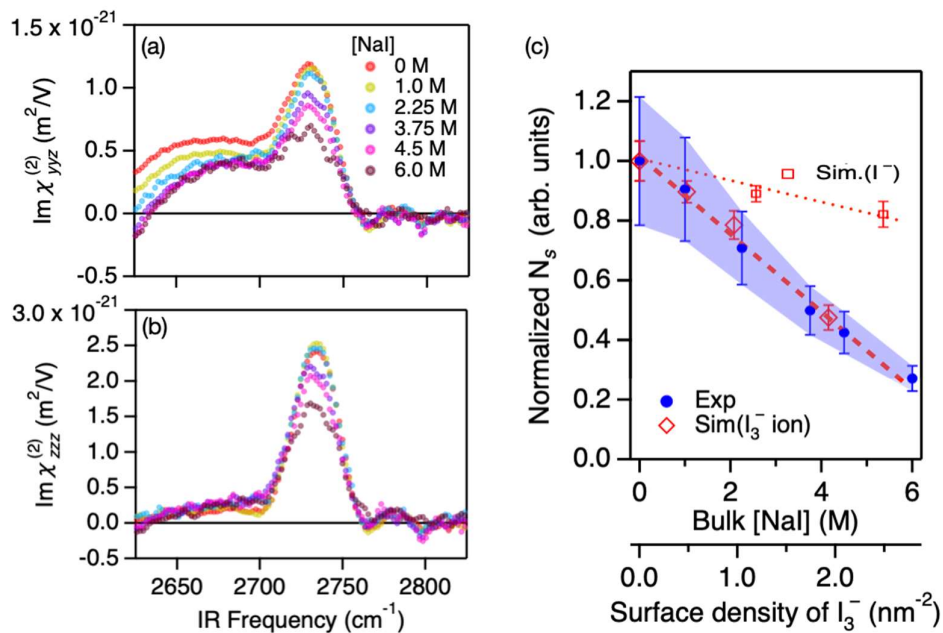


図3. 窒素雰囲気下で空気-重水界面から得られたPD-HD-SFGスペクトル (a, b) とフリーOD基のO-D伸縮モード信号の大きさから求めた、フリーOD基の数密度の変化 (c)。



#### 【今後の展望】

本研究では、ヨウ化物イオン水溶液表面において無酸素・暗所条件下というマイルドな条件下ですら、ヨウ化物イオンは高い反応性のため化学反応を伴い三ヨウ化物イオンを生成することが明らかになりました。そして、その高い界面活性のため、水溶液最表面は三ヨウ化物イオンに覆われていることを示しています。これは夜間のような日光のない環境で海水などの多種のイオンを含む水溶液の表面で三ヨウ化物イオンが発生し、海水最表面に局在化した三ヨウ化物イオンが大気中へのヨウ素放出の経路となっている可能性を示し、環境化学の観点に大きなインパクトを与えました。また本研究は、界面の化学種の局在性そして化学的安定性を、界面の水分子の定量的な構造理解から明らかにした新たな定量分光手法の開拓として重要な成果であると考えられます。このような定量解析法の開発は、触媒近傍での化学種の同定や電極近傍のイオンの局在性評価を可能とし、エネルギーデバイスやセンサーなどの合理的な設計を行うための足がかりとなることが期待されます。

#### 【用語説明】

※1. 第一原理分子動力学 (*ab initio* Molecular Dynamics, AIMD) シミュレーション：古典的な分子動力学シミュレーションと異なり、実験データなどの経験的パラメータを含まず、量子力学に基づき原子間に働く相互作用を見積もり、分子・物質の運動や性質を調べるシミュレーション手法を示す。

※2. エアロゾル：大気などの気相中に浮遊する固体や液体などの微粒子を示す。

※3. 界面活性：表面または界面への吸着しやすさを指す。

※4. ヘテロダイン検出 SFG 分光法 (heterodyne-detected SFG, HD-SFG)：二次の非線形光学効果を用いた界面選択的な振動分光法である。対象とする界面に中赤外光と可視光のレーザーパルス照射することで、反転対称性の破れた界面分子構造から、分子の振動情報（例えば水分子の O-H 伸縮振動モードなど）がエンコードされた SFG 信号が発生する。HD-SFG 分光法では、中赤外光と可視光の 2 つレーザーパルスに加えて、参照信号として新たにレーザーパルスを導入することで、二次の非線形感受率の位相を取得することができる。位相情報は振動子の界面に対しての上向き・下向きなどの配向情報を含んでいる。

※5. 偏光依存 HD-SFG 分光法 (polarization-dependent HD-SFG, PD-HD-SFG)：SFG 分光法で用いられるレーザーパルスの偏光状態を制御することで行われる分光手法である。複数の偏光状態の組み合わせで SFG 信号を検出することで、振動子の界面に対してどの程度傾いているのか、という配向や振動子の界面での数密度などの詳細な情報を得ることができる。さらにレーザーパルスの入・出射角や波長などといった光学パラメータに関連するフレネル係数を除去することで  $\chi_{yyz}^{(2)}$  ( $\chi_{zzz}^{(2)}$ ) という振動子応答をラボ座標に変換した測定量を得ることができる。



【掲載論文情報】

[論文名] Spontaneous Appearance of Triiodide Covering the Topmost Layer of Iodide Solution Interface without Photo-Oxidation

[著者名] Takakazu Seki(関 貴一)<sup>1,2</sup>, Chun-Chieh Yu<sup>2</sup>, Kuo-Yang Chiang<sup>2</sup>, Xiaoqing Yu<sup>2</sup>, Sumei Sun<sup>3</sup>, Mischa Bonn<sup>2</sup>, and Yuki Nagata<sup>2</sup>

1. 弘前大学大学院理工学研究科
2. Max-Planck Institute for Polymer Research (マックスプランク高分子研究所, ドイツ)
3. Beijing Normal University (北京師範大学, 中国)

[雑誌名] Environmental Science & Technology

[DOI] 10.1021/acs.est.3c08243

【情報解禁日時】 なし

【研究サポート】 本研究は、Kurita Water and Environment Foundation、The Sumitomo Foundation、Iketani Science and Technology Foundation、Takeda Science Foundation、The Foundation for the Promotion of Ion Engineering、the MaxWater initiative of the Max Planck Society、文部科学省・日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（JP22K21361）そして国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 さきがけ（JPMJPR23J5）の支援により実施しました。

【取材に関するお問い合わせ先】

（ 所 属 ）	弘前大学大学院理工学研究科
（役職・氏名）	助教 関 貴一
（電話・FAX）	0172-39-3947
（ E - m a i l ）	<a href="mailto:tseki@hirosaki-u.ac.jp">tseki@hirosaki-u.ac.jp</a>