

分子シミュレーションによる水溶液系の固液界面の微視的理解

赤木和人 東北大学 AIMR

Microscopic Understanding of Solid-Liquid Interface of Aqueous System using Molecular Simulation

Kazuto AKAGI AIMR, Tohoku University

Abstract

水/水溶液系は水素結合ネットワークという特徴的な構造を有し、固液界面近傍にバルク液体とは異なる秩序を形成する。しかしひと口に界面近傍と言っても、着目する現象によって空間スケール・時間スケールは変わってくる。本稿では、最界面の構造とダイナミクスを議論するためのスケールについての知見を分子シミュレーションに基づいて報告する。また、具体系として NaCl 水溶液の Au 電極付近での構造とダイナミクスについて紹介し、実験の方々に期待するところを述べる。

1. はじめに

水（水溶液）と固体との境目である「固液界面」は身の回りの至る所に存在する。水分子から見て十分に大きなモノとの境目と捉えれば、雲の微小水滴の凝集核となる塵やタンパク質のような巨大分子も固液界面を形成していると言えるだろう。そこでの現象は、潤滑や摩擦、物質の凝集や分散、触媒反応や電気化学反応など、物理や化学の枠を越えて多岐にわたる。しかしながら、固液界面の詳細な観察や分子シミュレーションは真空下でのそれらと比べて困難であり、例えばマクロ量の精密な測定に基づいて体系化されてきた電気化学の分野でも電極近傍のミクロな描像については未知の部分が多く残されている。それでも、液中環境での原子スケール実空間像が得られる走査プローブ顕微鏡法（STM や AFM）、界面の非対称性を利用して分子振動を調べる和周波分光法（SFG）といった手法の近年の発達はめざましく、これらを補完しうる X 線・中性子線を用いたミクロな観察への期待もかつてなく大きい。一方、計算法と計算機性能の進化によって分子シミュレーションによる固液界面の「まじめな」取扱いにも手が届きつつある。詰めるべき点はまだ多く残っているが、本稿では筆者の取り組みの中から得られたいくつかの知見を紹介したい。

2. 手法について

本研究では、分子シミュレーションの手法として 2 種類を併用している。ひとつは第一原理分子動力学法で、各電子は他の電子の作る平均場と相互作用するとして電子状態をセルフコンシステントに解いて原子に働く力を求め、構造最適化や時間発展を行う。もうひとつは古典分子動力学法であり、電子状態は考慮せずに経験的な関数形とパラメータのセット（力場）によって与えられる相互作用に基づいて原子を動かす。前者は化学反応のような結合の組み換えも取り扱えるが、本稿執筆時点で比較的使用しやすい

16 ノード並列の計算機資源を用いても 1 日に 1~2ps 程度の時間発展を行うのがせいぜいである。後者は用いる力場と扱いたい系やイベントとの組み合わせに制限と注意点が多いが、計算が軽いため統計性やゆらぎの大きさのチェックには不可欠である。いずれの方法においても系は 3 次元の各方向に周期境界条件が課され、表面はスラブ模型で表現している。具体的な計算条件は参考文献欄に略記する [1]。

3. 水と水素結合ネットワーク

酸素（O）付近にマイナス、水素（H）付近にプラスの電荷を持つ水分子（ H_2O ）は水素結合によって互いに結びつき、大気圧下では網目状に水分子の 6 員環構造を持つダイヤモンドに類似の構造の氷を形成する。水素結合の強さは 1 本あたり 0.2~0.3eV 程度であり、数 eV の共有結合よりは弱い、数 meV~数十 meV のファンデルワールス相互作用よりは強い。常温で液体を構成する水分子の典型的な回転運動の時間スケールは 1ps であり、大多数の水素結合もその程度の寿命で組み換えを繰り返しているが、液中ではところどころでいくつかの水分子が集団運動することがあり、そのような領域では水素結合の寿命が長くなってネットワーク構造が発達する。これは氷の結晶核の生成に相当し、系の温度が低くなると大規模かつ長寿命化することが指摘されている [2]。

逆に温度の上昇とともに水分子の回転や並進が活発になり、水素結合ネットワークは断片化が進む。それでも、水分子同士で正四面体配位を形成しようとする水素結合の方向性ゆえに平均としては等方的なネットワーク構造が保たれる。しかし界面が存在すると、そこでの電荷の有無、親水性・疎水性の程度などに応じて水分子の分布や配向が影響を受け、水素結合ネットワークはエネルギー（水素結合の数）やエントロピー（構造の多様性）のバランスの中で自由エネルギーの損失が少なくなるように最適化される。

これを「水の構造化」と呼ぶ。水の構造化は水素結合ネットワークの増強だけでなく、場所によっては減弱ももたらす。

4. 固液界面の時間スケールと空間スケール

こうして、固液界面や気液界面には水の構造化に伴う遷移領域が現れる。しかし「その厚さはどのくらいか」という問いに対する答えはひとつではない。たとえば狭い隙間に閉じ込められた水は凝固点が低下することが知られ、その影響はサブミクロンのオーダーにまで及ぶことが指摘されている [3]。見たい現象によって注目される階層が変わってくるのである。では、最界面領域の構造とダイナミクスに関心があるとき、どの程度のスケールを対象にすればよいのだろうか。ここでは Si(100) 系を例として、古典分子動力学計算の結果に基づく知見を紹介する。

水分子を解離吸着した Si(100) 表面は疎水性の Si-H と親水性の Si-OH がおよそ 4Å の間隔でほぼ交互に並んでいる [4]。Fig. 1 は 2 種類の厚さの水を置いた時の場所ごとの水素結合の平均数と寿命を示したものである。ここに、水素結合は隣り合う水分子の酸素間距離が 3.2Å 以下であり 40 度の見込み角の内側に水素原子が存在するものと定義する。まず水素結合の平均数の分布について気液界面を見ると、いずれの厚さの水においても界面から 5Å 程度の領域で水 1 分子あたり 2 本程度にまで減っている（バルク水では約 4 本ある）。これはこの領域で水の密度が若干低下していることに起因する。一方、固液界面では水素結合の本数の顕著な減少はないものの、構造化を示唆する層状の濃淡模様がやはり 5Å 程度の領域まで見られる。次に水素結合の平均寿命について見てみる。青紫の部分バルク水と同程度の寿命を表すが、5Å 程度の薄膜水ではオレンジや黄色が全体に広がり、緩和時間が著しく伸びていることが分かる。15Å の厚さの水でも気液界面と固液界面のそれぞれ 5Å 程度の領域で緩和時間の増大が見られ、特に SiOH

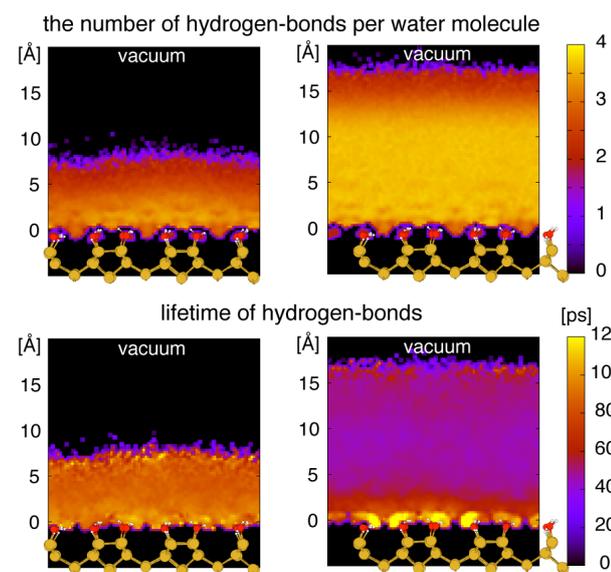


Figure 1 Spatial plots of the number of hydrogen-bonds per each water molecule (upper) and the lifetime of hydrogen bond (lower) for water films with different thickness on a Si(100) surface.

と水分子との水素結合の寿命が著しく伸びているが、中央部には青紫の領域が現れている。これは気液界面と固液界面の双方からの影響の重なりが小さくなったことを意味する。このことから、固液界面で最初に現れる構造の空間スケールは 5Å 程度であり、その時間スケールは 100ps 程度であることが分かる。また、薄膜の水を用いて固液界面をモデル化するには注意が必要であり、最低でも 15Å 程度の厚さのものを用いなければ現実的な固液界面を扱ったことにはならないことも分かる。同様の傾向は、疎水表面やイオン性表面を用いたモデルにおいても見られる。

5. 固体表面近傍の電解質溶液の構造

Na^+ や Cl^- は強電解質に分類される。したがって、NaCl 溶液中では Na と Cl は完全に電離していると考えがちであるが、実はそうではない可能性が高くなってきた。たしかに、希薄な極限では Na^+ や Cl^- は独立に水和されて存在するのだが、 Na^+ と Cl^- が直接あるいは水分子 1 個を挟んでイオン対を作った状態も準安定であり [5]、有限の濃度の溶液ではイオン対を作っているものの方が多くなるのである (Fig. 2)[6]。実験による直接の検証報告はまだであるが、完全電離を仮定した Debye-Hückel 理論が 0.01mol/l 程度よりも高い濃度で実測値と大きくずれることも同様の示唆を与えているものと思われる。

電解質イオンへの水の水和も構造化の一種であり、界面の存在による水の構造化とあまって、電解質水溶液の固液界面近傍でのふるまいは複雑なものになる。その様子を 1.8mol/l の NaCl 溶液と Au(111) 表面との固液界面の第一原理分子動力学計算に基づいて見てみよう。必要な系の大きさや時間発展の長さは前述の純水の場合と同様に見積もった。Fig. 3a のスナップショットを見ると最界面の Au(111) 表面上に脱水した 2 個の Cl^- が存在している。これらは負極に陰イオンが析出する「特異吸着」の前身と考えられ、70ps の時間発展の間 1Å 未満の上下動を伴って表面上を動き回っていた (Fig. 3b, c)。また、これらの Cl^- は陰イオン状態を保っているが、特定の陽イオンが対をなしている様子は見られなかった。この特異吸着の起源は Cl^- イオンの水和が Na^+ イオンの水和と比べて不安定であることが一因であるが、電極表面まで降りてきて脱水するためには電

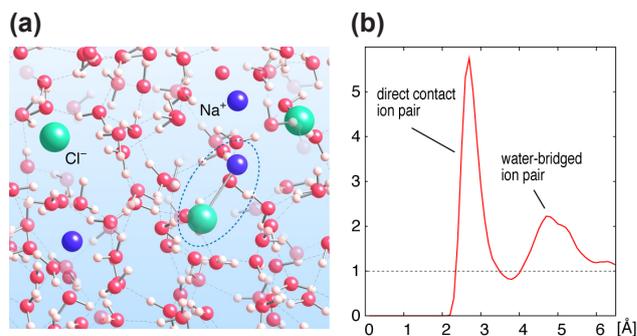


Figure 2 (a) A snapshot from 100ps first-principles MD simulation of 1.8mol/l NaCl aqueous solution. (b) Radial distribution function of Na^+ ions surrounding a Cl^- ion. Averaged Na^+ density is used as unit of the vertical axis.

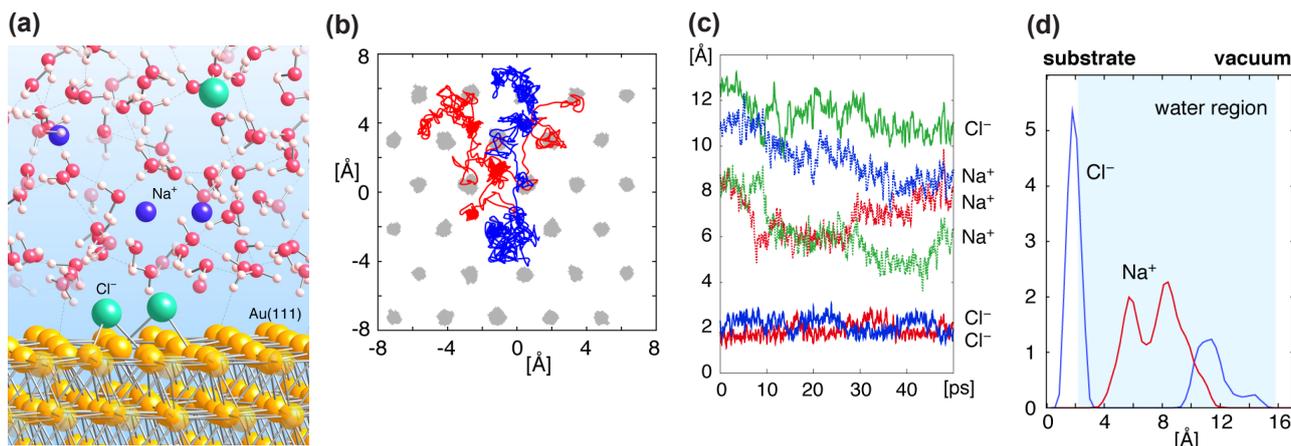


Figure 3 (a) A snapshot from the first-principles molecular dynamics simulation of the solid-liquid interface between 1.8mol/l NaCl aqueous solution and Au(111) surface. Two Cl⁻ ions are dehydrated and adsorbed on the Au surface. (b) Lateral trajectories of the two Cl⁻ ions on the Au surface. (c) Vertical trajectories of each ion. The origin of height is averaged position of the surface Au atoms. (d) Distribution of Na⁺ and Cl⁻ ions along the surface normal direction. Averaged Na⁺ density (= Cl⁻ density) is used as unit of the vertical axis.

極の金属と水分子との相互作用の大きさも重要なようである。Au と格子定数がほぼ同じ Al(111) を用いた試行計算では特異吸着が起こらなかったが、これは Al が Au よりも水との相互作用が強く、水分子の表面への吸着が優先されて Cl⁻ の脱水和を阻害しているためだと考えられる。

得られた界面深さ方向のイオン分布は、最界面における Cl⁻ のシャープなピークとその外側の Na⁺ のブロードなピークからなるものであった (Fig. 3d)。一方、電気化学の分野で提案されている電気二重層モデル (Grahame モデルなど) では、Na⁺ の分布も界面近傍にシャープなピークを生じることが期待されている。こういう状況であるから、電極電位まできちんと制御された計算を行うと同時に実験による観察と対応付けてモデルを検証することが不可欠である。そのためには固液界面からたかだか 10Å 程度の領域での情報が分かればよいと思われるが、AFM や STM といった走査プローブ顕微鏡法や和周波発生 (SFG) 分光法では電解質イオンの深さ方向の分布を調べるのは困難であろう。ここに、X線による観察に期待するところが大きい。

6. おわりに

本稿では、固液界面の微視的構造とダイナミクスについて最近の計算結果から一部を紹介した。まだ統計性には不安があるものの万全を期していても議論が始まらないと考え、何か実験の方々へのメッセージになればと筆を取った次第である。このような機会を与えてくださった物材機構の桜井健次氏と本誌の編集委員の方々に感謝いたします。

引用文献

[1] 第一原理分子動力学計算には VASP パッケージを使用し、cutoff energy 400eV の平面波基底、PAW 法による擬ポテンシャル、PBE96 汎関数、 Γ 点サンプリングの条件のもと、1 fs の時間刻みで 400 K のカノニカル MD を行った。水分子には重水を用いた。PBE96 は現時点で最も妥当な選択と考えているが、水素結合を過

大評価する傾向があり、400 K の温度で 280 K 相当の強さになることを確認してある。古典分子動力学計算には GROMACS パッケージを使用し、水分子と表面水酸基は SPC/E 力場を、シリコンには GROMOS ベースの力場を用いた。こちらは水素結合が過大評価されていないため、280 K でカノニカル MD を実施している。

- [2] 大峯 巖, 斉藤 真司, 松本 正和, 応用物理 **80**, 853 (2011).
- [3] 中嶋 悟, 表面科学 **30**, 140 (2009).
- [4] HS. Kato, K. Akagi, S. Tsuneyuki and M. Kawai, J. Phys. Chem. C **112**, 12879 (2008).
- [5] J. Timko, D. Bucher and S. Kuyucak, J. Chem. Phys. **132**, 114510 (2010).
- [6] 第一原理計算で 1.8mol/l の濃度設定としたのは、扱えるセルサイズで 3 つ以上のイオン間の相互作用を調べるためである。参考までに海水は約 3 重量% (約 0.5mol/l) の NaCl 溶液に相当し、飽和溶液は 30 重量% 弱の濃度となる。なお、現時点では力場の信頼性に不安があるため、古典分子動力学法による NaCl 溶液の取り扱いを避けている (上記文献 [5] も参照されたい)。

(原稿受付日: 2012 年 10 月 29 日)

著者紹介

赤木和人 Kazuto AKAGI
 東北大学 AIMR 准教授
 〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平
 TEL: 022-217-5940 FAX: 022-217-5941
 e-mail: akagi@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

略歴: 1999 年東京大学理学系研究科博士課程終了, 1999 年東京大学物性研究所助手, 2002 年東京大学理学系研究科助手, 2008 年東北大学 AIMR 准教授。1999 年博士(理学)。最近の研究: 水溶液およびイオン液体の電極近傍での構造・ダイナミクス・反応の分子シミュレーションによる研究。