

2009

層状けい酸塩化合物表面における水分子の挙動

○佐久間 博^{1,2}, 土屋 卓久², 河村 雄行², 大槻 憲四郎¹

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻(〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉)

² 東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻
(〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2 - 12 - 1)

【はじめに】

物質表面における水の動的性質を計算機シミュレーションによって調べる場合、表面-水にはたらく相互作用を厳密に決定することが最も重要である。しかしながら、実験が困難であることから、表面と水の間にはたらく相互作用を経験的に決定することはできない。そのため第一原理分子動力学計算で水の動的性質を求めることが望まれるが、計算ステップ数に限界があることから、第一原理分子動力学計算で自己拡散係数や誘電率を計算することは困難である。そこで我々は以下の方法を用いて表面-水相互作用を決定し、古典的分子動力学法を用いて水の動的性質を計算した。まずタルク $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 表面上における水分子の最安定構造および表面と水分子間の距離を関数としたポテンシャルエネルギー曲面を第一原理電子状態計算で決定した。得られた水分子の最安定構造とポテンシャルエネルギー曲面を再現するように、古典分子動力学法で用いる表面-水間のポテンシャルパラメータを最適化した。以上のようにして決定した表面-水間のポテンシャルパラメータを用いて、タルク表面に挟まれた水分子の挙動を計算した。また比較のために同様の手法を用いて、層状化合物である水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 表面に挟まれた水分子の挙動も計算した。

【方法】

電子構造を解くために、交換相関エネルギーに対して GGA を適用した擬ポテンシャル法を採用し、基底関数に平面波を用いた。平面波基底のエネルギーカットオフは 60 hartree とした。擬ポテンシャルは Troullier-Martins 法を用いて作成した。

分子動力学計算には MXDORTO と MXDTRICL を用いた。Coulomb 相互作用を計算するために Ewald 法を用いた。原子の運動方程式は差分方程式に変換し、速度ベルレ法を用いて解いた。時間刻みは 0.4 fs とし、NPT アンサンブルの条件下 ($P = 0.1$ MPa, $T = 298$ K) で計算した。水の物性は表面からの距離に依存して変化すると考えられるので、表面と平行な方向にスライスした約 1 分子層の厚さ (2.5 Å) をもつレイヤーごとに水の物性(配向性, 自己拡散係数, 回転緩和時間, 振動スペクトル)を計算した。また薄膜水全体としての水の複素誘電率も計算した。

【結果】

$Mg(OH)_2$ 表面の場合、表面近傍の水分子の自己拡散係数はバルク水の約 1.5 倍、回転緩和時間は約 0.75 倍の値を示し、誘電分散領域もわずかながら高周波数側にシフトした。これはすなわち、 $Mg(OH)_2$ 表面近傍の水分子はバルク水に比べて非常に動きやすい性質を持つことを示す。

$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 表面、 $Al(OH)_3$ 表面の結果については学会で詳細に議論する。