

## 積分方程式理論を用いた固液界面の理論的研究 ~2D Polymer RISM 方程式の導出と応用~

(京大院工) ○飯田健二、佐藤啓文

### [緒言]

近年、実験や理論計算から、固液界面の溶媒和において水素結合を代表とする分子レベルの相互作用の重要性が示唆されており<sup>1,2</sup>、分子論的知見が必要とされている。固液界面は、円筒座標で表すと軸方向に特異的な溶媒和構造を形成する。一方、界面には原子が周期的に分布しているため、空間的対称性から、界面の角度方向の溶媒和構造についてはその多くが等価もしくは類似のものとなる。従って、界面の角度方向について平均化した2次元の情報から固液界面の溶媒和構造を理解する事が有用であると考えられる。

本研究は、円筒座標で角度方向を平均化し、2次元で溶媒和構造を記述する新規RISM理論の構築及びそれを用いた固液界面の理解を目的とする。さらにPolymer RISM方程式<sup>3</sup>の枠組みと融合した2D Polymer RISM方程式を導出し、固液界面の溶媒和構造の研究を行った。

### [理論]

界面を構成しているのは、無限に広がる原子からなる溶質であると考えられる。そこでまず、溶質の周りの溶媒分子の分布を考える。溶質・溶媒の相対座標からなる6次元のOZ方程式は以下のように書く事が出来る。

$$h^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = c^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) + \rho^V \int dr_3 d\Omega_3 c^{UV}(r_{13}, \Omega_1, \Omega_3) h^{VV}(r_{32}, \Omega_3, \Omega_2) \quad (1)$$

ここで、1, 2は溶質及び溶媒分子のラベルであり $\rho^V$ は溶媒の数密度である。 $c^{UV}$ と $h^{UV}$ はそれぞれ溶質-溶媒間の直接相関関数、全相関関数であり、 $h^{VV}$ は溶媒-溶媒間の全相関関数である。ここで、溶質1のサイト $\alpha$ の位置を原点とし、Fig. 1に示す円筒座標を定義する。界面に垂直な方向を $z$ 軸とし、軸からの距離を $\rho$ とし、その角度を $\phi$ とする。ここで、溶媒2の配向( $\Omega_2$ )について平均化し、溶質については、 $\phi_1$ のみ平均化した $\rho, z$ 方向2次元の溶質サイト-溶媒サイト間の密度分布を得ることを考える。

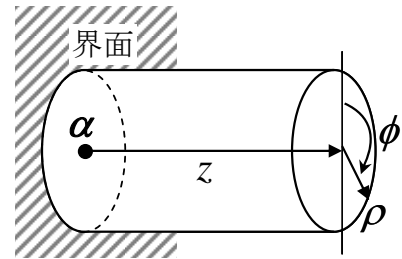


Fig. 1. 円筒座標系の定義

$$h^{UV}(\rho_{\alpha\eta}, z_\eta) = \frac{1}{2\pi\Omega} \iiint d\phi_1 d\Omega_2 h^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \delta(\rho_{1\alpha 2\eta} - \rho_{\alpha\eta}) \delta(z_{2\eta} - z_\eta) \quad (2)$$

ここで、下付き $\eta$ は溶媒分子2のサイトを示す。 $c^{UV}$ が以下の様に分割できると仮定する。

$$c^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \sum_{\alpha\eta} \tilde{c}_{\alpha\eta}^{UV}(\rho_{\alpha\eta}, z_\eta) \quad (3)$$

(1), (2), (3)から、円筒座標系での2D RISM方程式が得られる。

$$\mathbf{h}^{UV} = \mathbf{w} * \tilde{\mathbf{c}}^{UV} * \boldsymbol{\omega} + \mathbf{w} * \tilde{\mathbf{c}}^{UV} * \mathbf{h}^{VV} \quad (4)$$

ここで\*は畳み込み積分である。行列 $\mathbf{h}^{UV}$ ,  $\mathbf{c}^{UV}$ の要素はそれぞれ(2)式で定義される $(\rho, z)$ を変数とする溶質サイト-溶媒サイト間の2次元全相関関数及びそれに対応する直接相関関数である。行列 $\mathbf{w}$ の要素は、溶質分子の配向に関して $\phi_1$ についてのみ平均化したことに由来する溶質分子の $\rho$ 方向の

サイト間距離を記述する分子内相関関数である。一方、 $\omega$ の要素は、溶媒分子の分子構造を記述する通常のRISMで用いられる1次元分子内相関関数である。

次に、等価なサイト $\alpha$ からなるセル $N$ 個で構成された周期系 $\{\alpha_i\}(i=1, 2, \dots, N)$ について、それぞれのセルの溶媒和構造が完全に等価な場合には、Polymer RISMの導出方法と同様の手順<sup>3</sup>により以下の2D Polymer RISM方程式が得られる。

$$\mathbf{h}^{UV} = \mathbf{W} * \tilde{\mathbf{c}}^{UV} * \omega + \mathbf{W} * \tilde{\mathbf{c}}^{UV} * \mathbf{h}^{VV} \quad (6)$$

ここで $\mathbf{W}$ は $\mathbf{w}$ の周期について和を取り平均化したものであり、周期についての和を取る必要があるのは $\mathbf{W}$ のみであるため、計算時間及びコストは溶質の粒子数に実質依存しない。

#### [計算方法]

溶質は原子間距離が1.5 Åのcubicな一層構造とし、Lennard-Jonesパラメータは $\sigma = 1.5$  Å,  $\varepsilon = 0.10$  kcal mol<sup>-1</sup>とした。ClosureにはKovalenko - Hirata Closureを用いた。 $N$ は15×15とした。

#### [結果と考察]

Fig. 2は0.25 mol/LのNaCl水溶液中で溶質原子の個々を $q = -0.042|e|$ に帯電させたものについて、一つの溶質原子を原点とした水の水素( $H_w$ )の2次元密度分布関数、 $g(\rho, z)$ の値を濃淡で示したものである。 $\rho \approx 0$ にピークが存在した場合、on-topに配位していることを示し、 $\rho \neq 0$ の位置でピークを持つ場合、hollow site若しくはbridge siteに配位していることを示す。 $z$ は界面からの距離であり、配位圏の存在が分かる。 $z = 0$ 付近では、 $\rho < 1$ には溶質原子の存在のために $H_w$ は分布していないが $\rho = 1$ にピークがあり $\rho > 1$ で再び減少する。これは $z = 0$ の平面上に溶質を構成する原子が分布しているためである。丸で囲った $(\rho, z) = (0.8, 0.8)$ の位置Aのピークはbridgeもしくはhollow siteに対し $H_w$ が配位していることを示している。次の $z = 2.2 \sim 3.1$  Åのピークの高さが $\rho$ の値に依存していないことは、界面の方向に一樣に $H_w$ が分布していることに相当する。これは溶質の原子・分子性の影響を殆ど受けていないことに対応する。

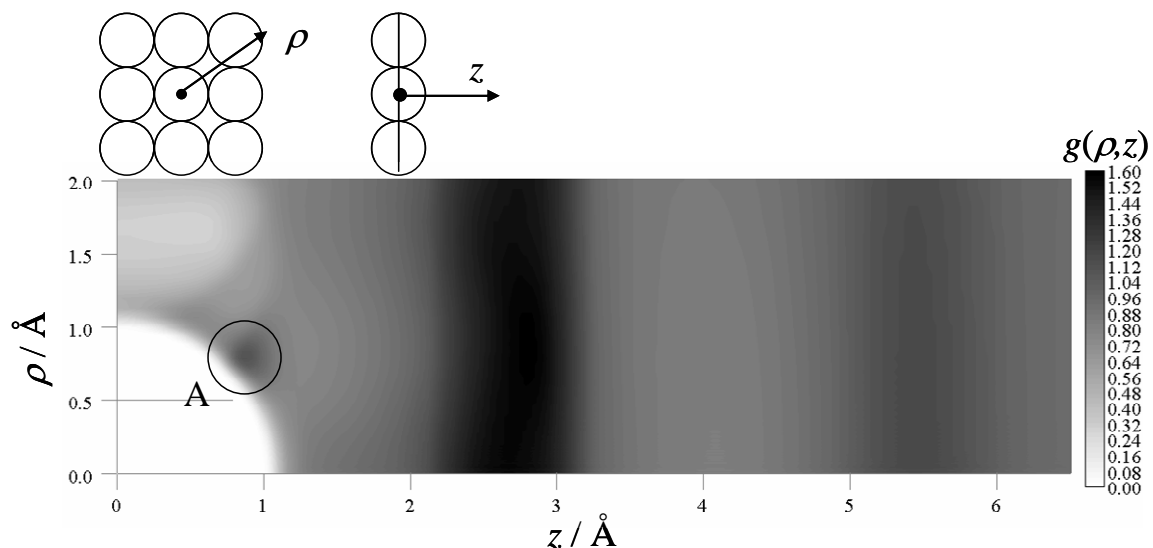


Fig. 2. 溶質の粒子を中心とした $H_w$ の2次元の密度分布、 $g(\rho, z)$

[文献] [1] H. Noguchi, T. Okada, K. Uosaki, *Faraday Discuss.* **140**, 125 (2008). [2] P. S. Croizier, R. L. Rowley, D. J. Henderson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9202 (2000). [3] D. Chandler, Y. Shingh, D. M. Richardson, *J. Chem. Phys.* **81**, 1975 (1984).