

アモルファスシリカ・水界面の分子動力学シミュレーション

¹茨城大工, ²東北大院理, ³京都大学触媒・電池元素戦略ユニット

○城塚達也¹, 小幡恭子¹, 森田明弘^{2,3}

Molecular Dynamics Simulations of Amorphous Silica/Water Interfaces

○Tatsuya Joutsuka¹, Kyoko Obata¹, Akihiro Morita^{2,3}

¹ College of Engineering, Ibaraki University, Japan

² Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

³ ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Silica is a most common material and plays a key role not only in geology but also is used in electronic devices *etc.* Despite immense research thus far, the molecular-level understanding of the silica/water interfaces remains elusive because of the limited means to directly measure such a buried interface. To unravel the chemistry of such an interface at a molecular level, the sum frequency generation (SFG) spectroscopy is a quite powerful means. In addition, molecular dynamics simulations can provide further molecular-level insight into structure and dynamics at interfaces. On the computational side, however, a major challenge is the creation of the amorphous silica surface. Accordingly, the purpose of this study is to understand how to generate interfacial structures by simulation and the structure at the amorphous silica/water interfaces. We especially discuss the relation between the interfacial structures and SFG spectra.

【序】 シリカは最も一般的で重要な材料であり、マイクロチップなどの電子デバイスに広く利用されている。シリカは自然界にも地殻内の石英として存在するため、地質学においても重要な役割を果たす。しかし、これまでの莫大な研究にもかかわらず、シリカ/水界面の分子レベルでの構造やダイナミクスは依然不明な点が多い。その理由の1つとしてこのように埋もれた界面を直接測定する手法が限られていることがあげられる。

このような界面化学を分子レベルで解明するために、和周波発生 (SFG) 分光法は非常に強力な手法である。しかし、この手法の障害の1つは、溶液の pH 変化などにより界面が帯電した場合、検出された信号が 1 nm 以上に及ぶ電気二重層からの寄与を含み、これが界面から生じる寄与と重なってしまうことである。シリカ・水界面はその典型例となっており、この障害を理論的に克服するために、我々は電気二重層の寄与を直接計算する理論を開発し、石英/水界面[1,2]、海塩粒子[3]などに適用した。

他方で、分子動力学 (MD) シミュレーションは、界面における構造およびダイナミクスに関する分子レベルの描像を提供することができる。しかしながら、特に古典 MD シミュレーションによって非晶質シリカ表面を生成し、界面を形成することは一般に困難である。この表面は不均一であると良く知られており、非反応性の古典 MD シミュレーションでは扱うことができない。この表面を生成するために、反応性力場 [4]、*ab initio* MD シミュレーション [5] など、いくつかのアプローチが用いられてきた。

したがって、本研究では、MD シミュレーションによりアモルファス (非晶質) シリカ・水界面における構造を解析する。界面構造を *ab initio* MD シミュレーションによって生成した後、SFG スペクトルを古典 MD シミュレーションにより計算する。(Fig. 1) 特に、界面構造と SFG スペクトルとの関係について議論する。

【方法 (実験・理論)】

ガラスシリカの全体の計算手順は、1. DFT 計算によるアニーリング、2. 界面生成、3. SFG スペクトルを計算するための古典 MD シミュレーションからなる。

初めに、アニーリング計算ではシリカ (243 原子) を用い、実験の密度を再現するように MD セルの長さを決定した。DFTB+[6]を用いて 8000 K で 10 ps の MD シミュレーションを実行し、統計的に独立したトラジェクトリーを 68 個に分離する。次に、各トラジェクトリーについて、温度を 50 ps かけて 25°C から線形に変化させることによってシリカを冷却しアニーリングを行った。最後に、室温 25°C で 10 ps の production run を行い、動径分布関数を計算した。

続いて、シリカ表面を生成するために、バルクシリカを 15.4 Å×15.4 Å×32.4 Å のシミュレーションセルに入れる。まず真空中で表面を緩和するためにこのシリカスラブを構造最適化する。続いて、シラノール基 (Si-OH) を表面に付着させるために、シリカスラブと水スラブ (別の MD シミュレーションによって独立して平衡化された 100 個の水分子) を同じシミュレーションセルに入れる。シリカスラブの界面垂直方向に中心から 1 Å 以内にある原子を固定して 10 ps のシミュレーションを実行した。

最後に、生成されたシリカスラブと、500 個の水分子 (CRK 水モデル[7]) を用いて、古典 MD シミュレーションを行った。

【結果・考察】

計算されたアモルファスシリカの動径分布関数を Fig. 2 に示す。計算された結果は実験結果[8]と (特に Si-Si 原子ペアが) 一致することが分かった。また、生成されたシリカスラブの表面シラノール密度は約 4 nm² となり実験結果[9]とも対応することが分かった。発表では更に界面構造の詳細と SFG スペクトルについて話す予定である。

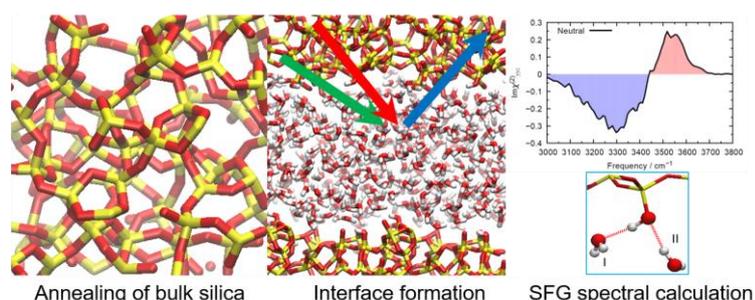


Fig. 1. MD simulation procedure.

【参考文献】

- [1] T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, and A. Morita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3040 (2018).
- [2] T. Joutsuka and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **122**, 11407 (2018).
- [3] S. K. Reddy, R. Thiriaux, B. A. Wellen Rudd, L. Lin, T. Adel, T. Joutsuka, F. M. Geiger, H. C. Allen, A. Morita, and F. Paesani, *Chem* **4**, 1629 (2018).
- [4] B. P. Feuston and S. H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **89**, 5818 (1988).
- [5] F. Tielens, C. Gervais, J. F. Lambert, F. Mauri and D. Costa, *Chem. Mater.* **20**, 3336 (2008).
- [6] B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5678 (2007).
- [7] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **131**, 244714 (2009).
- [8] D. A. Keen and M. T. Dove, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 9263 (1999).
- [9] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A* **173**, 1 (2000).

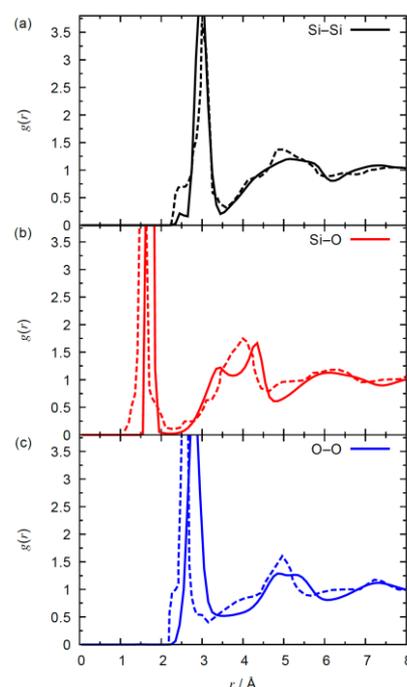


Fig. 2. Radial distribution function of bulk silica. Solid: calculation. Dashed: experiment[8]