

溶液系の気液界面におけるグランドカノニカル分子動力学法の開発

¹東北大院・理, ²京都大学ESICB
○内藤暢也¹, 田原寛文¹, 森田明弘^{1, 2}

Development of grand canonical molecular dynamics applied to solution-gas interface

○Nobuya Naito¹, Hirofumi Tahara¹, Akihiro Morita^{1, 2}
¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan
² ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Structure of solution-gas interface, including surface excess, is investigated in molecular dynamics (MD) simulation. Canonical (NVT) MD is not suitable for estimating surface excess properties because of finite box size; solute density in the bulk region correlates to interfacial density distribution. This problem is resolved by fixing the bulk solute density. In this work we developed a new method of grand canonical (μVT) MD, which is of practical use in heterogeneous systems. Solute particles are inserted to or deleted from the center of the liquid slab under the principle of detailed balance. General difficulty of insertion, that is, repulsive force from overlapping of molecules, is avoided by on/off switching of intermolecular interaction. This method is applied to a mixture of Lennard-Jones fluids, Ar as solvent and Xe as solute, to confirm smooth insertions and deletions.

【序】 電解質水溶液の気液界面におけるイオンの存在量はエアロゾル粒子の界面反応を扱う大気化学の分野などで重要である。その定量的な指標となる表面過剰量は界面に垂直な軸に沿った溶質と溶媒の一次元密度分布によって定義され、特に溶質が界面への吸着を示す場合は正の値、界面付近で欠乏する場合は負の値をとる。Gibbs の吸着等温式によれば、溶質の（バルク）濃度変化に対する表面張力の勾配と表面過剰量の間には負の比例関係が成り立つ。多くの電解質水溶液について表面張力の増大が観測されており[1]、したがって水溶液中のイオンは負の表面過剰量を示すと考えられている。一方、カノニカル(NVT)アンサンブルを構成する気液界面の分子動力学(MD)シミュレーションはしばしば正の表面過剰量を与えることが報告されている[2]。こうした矛盾はいくつかの実験事実にも見られ、長年の間議論の対象とされてきた。近年のLevin らによる理論はこれら対立する結果を説明するが[3]、その新たな界面の描像をシミュレーションにより再現した例は未だない。

表面過剰量の定義にはバルク中での溶質濃度が含まれる。気液界面の MD 計算では直方体イメージセル中にスラブ状の液相と気相を配置した系を用いるが、粒子数一定の計算では液相の中央における溶質密度の変動は避けられず、従って表面過剰量を定義することはできない。この問題に対する最も直接的な解決法は、液相中央の溶質密度を固定した MD シミュレーションの実行である。本研究では界面系での実用を目的としたグランドカノニカル(μVT) MD の新手法の開発を行う。

【方法 (理論)】 凝集系のグランドカノニカルシミュレーションに際して、一般に粒子の挿入が問題となることが知られている。これは挿入する粒子が他の粒子と重なり巨大な斥力が生じるためである。

本手法では粒子の挿入を実現するため、液相の中央に仮想的な半透膜を設置する。溶媒はこの膜を素通りするが、溶質は膜を透過するとき相互作用を失い理想気体となる。逆に理想気体の溶質粒子が膜を通過する際には相互作用を獲得する。各々の溶質粒子に与えられる2状態、すなわち相互作用がある状態とない状態を、それぞれ「表」および「裏」と呼称する。溶質には表裏間の自由な往来が許される。理想気体への粒子の挿入は容易であるから、裏の溶質は同種粒子を適切に挿入・削除することで常に一定の密度に保つ。このとき液相中央近傍での表の漸近密度も一定となり、バルク中の溶質密度を固定したシミュレーションが成立する。

表裏間の自由な行き来のため二点の工夫を行う。一点目として1から0までなめらかに単調減少する関数 (tapering 関数) を粒子間相互作用に導入する。これは相互作用のオンオフを連続な変化とし撃力の発生を防ぐ。二点目として溶質にバイアスポテンシャルを適用し表の溶媒和エネルギーを相殺する。これにより表裏間の自由エネルギー勾配がなくなり双方向への自由な移動が可能となる。

【結果・考察】 Lennard-Jones 流体である液体 Ar (溶媒) と Xe (溶質) の混合物に気液界面のグランドカノニカル MD を適用した。先行するカノニカル MD によれば Xe は Ar に対して負の表面過剰量を示す。表裏にまたがる一次元自由エネルギー曲線がほぼ平坦であること、並びに溶質粒子のトラジェクトリを追跡した結果から、表裏間のなめらかな接続を確認した。当日は各成分の密度分布を含む最新の結果を報告する予定である。

【参考文献】

- [1] J. E. B. Randles, *Phys. Chem. Liq.* **7**, 107 (1977).
- [2] P. Jungwirth and D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10468 (2001).
- [3] Y. Levin, A. P. dos Santos and A. Diehl, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257802 (2009).

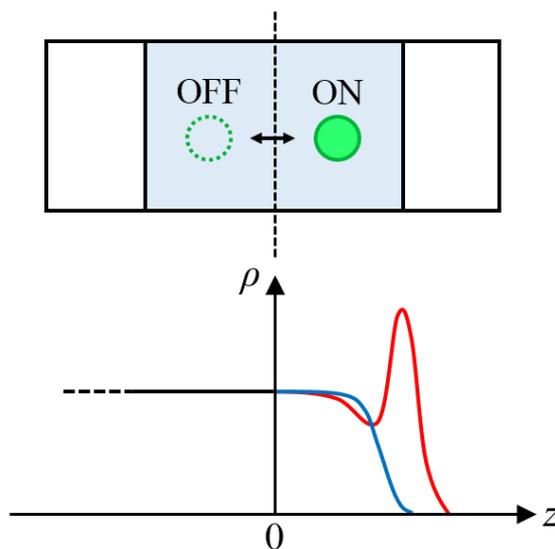


Fig. 1. (Top) Scheme of μVT simulation. (Bottom) Imaginary density distribution of solutes when the surface excess is positive (red) or negative (blue).