氷表面 {0001}の擬液体層に関する理論的研究

(名大院人情) 〇小谷野哲之、成瀬紀裕、長岡正隆

【序】近年、環境問題に関連して大気中の小分子の水中への溶解過程に大きな関心が注がれている。 こうした気相と水の境界面を通して起こる様々な分子の輸送は、溶解過程の重要な第一ステップである が、従来、理論的に行われた詳細な取り扱いは少ない。これまで、これらの過程の微視的ダイナミクスを 明らかにするために様々な研究が行われているが、適例としてはアンモニアの氷表面上の吸着状態か らの溶解過程[1,2]が挙げられる。そこで、本研究では、境界面として、特に氷表面{0001}を取り上げ、そ こで起こる融解現象に着目して理論的研究を進めた。氷表面は、氷の融点 0 ℃以下の温度において、 その表面に擬液体層(Quasi Liquid Layer (QLL))が現れることが知られており[3,4]、この層が自然環境に おける様々な現象で重要な役割を果たしていると考えられている。我々は、氷表面での擬液体層の出現 過程を分子レベルで解析するために、二種類の水の剛体モデル TIP4P、TIP5P を用いた氷表面を作り、 それらの分子動力学(MD)シミュレーションを実行して、この 2 つのモデルに基く表面ダイナミクスの相違 を解析・検討して擬液体層の特徴を明らかにした。

【計算方法】 氷表面 [0001] は、我々がこれまでに得たバルクの氷構造 (P(0001))[4]をもとに、氷 XI 構造 のスラブモデルによって表現した。864 個の水分子を含むユニットセルの体積は V = xxyxz = 22x23x90(Å³)で、スラブは、一層当たり36 個の水分子からなり、z 軸方向に積層させた 24 層構造(約 44 Å)に 調製した。即ち、スラブの底と表面はそれぞれ z=0.0 Åと z=+44 Åに位置し、表面は真空部分(厚さ約 46 Å)と接している。ユニットセルの x, y, z 軸方向には周期境界条件を仮定した。水ポテンシャルモデル としてはTIP4P モデルと、最近 Jorgensen らによって発表された TIP5P モデル[5]を使用した。MD シミュ レーションは AMBER7.0 パッケージの SANDER モジュールを使用し、これまでの研究[3]に従って、最下 部 4 層の分子群を固定して上部 20 層に対して実行した。運動方程式の数値解法にはリープ・フロッグ法 を用い、水素を含む結合は SHAKE 法で凍結した。また長距離の静電相互作用はパーティクル・メッシュ・ エヴァルト(PME)法により計算した。運動方程式を解くための時間ステップは 0.5 fs とし、最初の 100 ps (200,000 時間ステップ)では、弱結合アルゴリズムによる温度制御を行い、その後、全エネルギーを一定 にして系を平衡化した。温度は 170~270 K の範囲で変化させた。さらに擬液体層(QLL)の出現を測る秩 序パラメータとして、個々の水分子の酸素原子位置に対する平均二乗変位(Δr)²(=($(\Delta x)^2 + (\Delta z)^2 + (\Delta y)^2$))を採用した。ここで、表面に対して垂直な成分(Δz)² と平行な成分(Δx)²(=(Δy)²)それぞれは、 各々、液体層の厚さと擬液体転移の指標と考えられる。

【結果および考察】 これまでに、TIP4P モデルによる MD 計算により、氷の融点以下の約 230 K におい て、温度上昇に伴った表面秩序構造の乱れ(QL 状態)が生じることが予測されているが、本研究でも、 表面層において氷結晶に特有の六角形の秩序構造が崩れて、七角形や五角形の構造が現れることが 観察された。この温度においても、最下部固定層直上の水分子層の秩序構造が保たれていることから 表面層のみが QL 状態になっているものと考えられる。

温度 T=190、210、230、250 K における、表面に対して垂直方向の座標 z と(Δ z)²、(Δ x)²との関係を図

1 と 2 に示した。また、座標 *z*=20、30、40 Åにおける、TIP4P モデルの水分子の酸素原子の位置の平均 二乗の成分(Δz)² と(Δx)²、それぞれの平均値と温度との関係を図 3 と 4 に示した。図 1 と 3 からは、230 K と 250 K との間において、(Δz)² の平均値は急激な増加が見られる。一方、図 2 と 4 から、(Δx)² の平 均値についてもほぼ同様の結果が得られた。古川ら[4]によれば、235 K 以下での QLL の厚さ d_{QLL} は氷 結晶の一分子層分の厚さにほぼ一致し、235 K 以上で d_{QLL} は増加することが分かっている。我々の計算 からは、230 K と 250 K での d_{QLL} はそれぞれ 3.5 Åと 12.0 Å程度である。これらの値は図 3 と 4 での座 標 *z*=40 Åと 30 Åの結果にそれぞれ対応する。従って、図 4 の結果から、(Δx)² ≥ 0.5 Å²を QLL であ ると考えれば、この結果と対応することがわかる。



当日は、さらに TIP5P モデルの計算結果についても議論する予定である。

【参考文献】

[1] (a) D.J. Donaldson, J. Phys. Chem. A **103**, 62 (1999) ; (b) H. Ogasawara, H. Horimoto and M. Kawai, J. Chem. Phys. **112**, 8299 (2000).

[2] 平面波基底の密度汎関数法を用いて得た最適化構造。詳細は次の論文を参照のこと: (a) Y. Hara, N. T. Hashimoto and M. Nagaoka, Chem. Phys. Lett. **348**, 107 (2001); (b) N. T. Hashimoto, Y. Hara and M. Nagaoka, Chem. Phys. Lett. **350**, 141 (2001).

[3] G. J. Kroes, Surf. Sci. 275, 365 (1992).

[4] H. Nada and Y. Furukawa, Surf. Sci. 446, 1 (2000).

[5] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, J. Chem. Phys. 112, 8910 (2000).