

キャパシタに封入された水の構造とダイナミクス

(東大生研¹, 京大理²) 高江恭平¹, 小貫明²

【はじめに】

水は我々の生活で最も身近な凝縮系であるが、非常に高い誘電率を有するという点に着目する。則ち、長距離力である静電相互作用が重要な役割を果たし、また外部電場に対して巨大で集団的な応答を示す。このように、各粒子が電荷や双極子を有する系をキャパシタに封入し、電場下の構造やダイナミクスを調べるために、我々は最近、Ewald法を拡張し鏡像相互作用を取り入れた粒子シミュレーションの方法を構築した[1]。ここでは点電荷あるいは点双極子を有する粒子系の場合について解析したが、水分子は電荷分布が非対称であるために、電場に対して非対称な応答を示すはずである。そこで今回、電極表面付近や電場下の水の構造・ダイナミクスを調べるために、上記の方法を適用して、古典分子動力学シミュレーションを行った[2]。ここで注意したいこととして、通常系に印加される外部電場は外部パラメータとして導入されるが、電極に電位差を印加するという、本来あるべき操作により電場を加えた際に、系の電場がどのように決まるか、という問題は全く非自明である。そのため、平均電場（見かけの外部電場）、バルクのマクロ電場、分子にかかる局所電場の対応、また電極の表面電荷に由来する電場の不均一性について詳しく考察する。

【結果と考察】

まず、電場下の定常状態について考察し、鏡像相互作用のために、キャパシタ表面付近では非対称な分極秩序が発生することを発見した。この分極秩序のために、系内部の電場とキャパシタの電位差に由来する平均電場は大きく異なる。このとき各分子に働く局所電場を計算し、古典公式(Lorentz field)とよく一致して分布していることを示した。また電極表面上に分布する電荷の不均一性が、系の内部にどのような影響を及ぼすかを考察し、表面電荷の不均一性に由来する不均一な電場はバルクに向かって指数関数で減衰することを見出した。次に、ある時刻で瞬間的にキャパシタの電位差を反転させ、系の電場応答を計算した。その結果、電気双極子の応答は水素結合が切れた瞬間に急速に起こること、また集団的に応答することを発見した。この傾向は常温でも見られるが、過冷却状態で顕著である。電解質水溶液におけるイオンの運動・電場応答についても併せて報告する。モデルや手法の特殊性に由来する、現実の系との違いについても議論する。

【参考文献】

- [1] K. Takae and A. Onuki, J. Chem. Phys. **139**, 124108 (2013).
- [2] K. Takae and A. Onuki, arXiv:1410.7146.