

Effects of Substrate Surface Properties on Particular Morphology of Precipitation Particles at Solid–Liquid Interfaces

Hiromasa MIYAKE*, Atsuko SHIMOSAKA*, Yoshiyuki SHIRAKAWA* and Jusuke HIDAKA*

(Received January 18, 2011)

In this study, as a model case to support the development of composite technologies with crystallization method, the behavior of alkali metal chloride solutions at crystal substrates/solutions interfaces has been investigated through molecular dynamics (MD) simulations. Specifically the effects of crystal surface properties on cluster formation in solution and particle morphogenesis have been studied. In order to clarify heterogeneous nucleation, dynamic properties of both the solute and solvent in NaCl and KCl solutions near the hydrophobic highly-oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrate were microscopically examined.

Simulation results showed that Na⁺ cation in crystal, due to its small size and large local electric fields, strongly interacts with interfacial water molecules. Consequently, water molecules near the interface are stabilized on these salt crystal surfaces with a distinct orientation. On the other hand, since the interaction between water and cations for KCl and RbCl salts is weak at interface, water molecules are easily desorbed from the surface and the crystal growth proceeds. That is, the selective adsorption of water molecules strongly influences the crystal growth rate. The crystal morphology depends on the solution concentration and the differences in structuring of lateral and adhesive growth are revealed. Furthermore, to improve general versatility of conjugation the structural analysis of NaCl and KCl solutions on HOPG substrate has been performed. As a result, compared with the NaCl solution/HOPG, more clusters are generated locally near the interface in the KCl solution/HOPG system.

Key words : molecular dynamics method, heterogeneous nucleation, solid–liquid interface, alkali metal chloride solutions, HOPG

キーワード : 分子動力学法, 不均一核生成, 固液界面, アルカリ金属塩化物水溶液, 高配向熱分解黒鉛

固液界面における析出粒子の形態形成機構に及ぼす基板表面特性の影響

三宅 弘将, 下坂 厚子, 白川 善幸, 日高 重助

1. はじめに

粉体粒子を利用した機能性材料は食品, 医薬品, 化粧品, 電子材料など多岐にわたる分野で利用されているが, 材料に対して常に高度化する要求に応えるため, 新材料の開発や従来材料の更なる開発が求められている¹⁾. その解決策の一つとして, 化学組成の異なる微細粒子を任意に組み合わせる粒子複合化技術は, 単一粒子では得られない新機能の発現や粒子表面の改質を実現できることから, 材料の機能を向上させるために有効な手段であり, これまで

にも多くの研究がなされてきた²⁾. 材料の特性は, それを構成する複合粒子の形態から大きな影響を受けるため, その形態を精緻に制御することで材料に所望の機能を発揮させることができる³⁾. 複合化法の一つである晶析法は, 所望の特性を有する微粒子を溶液中で析出させる操作であり, 母粒子またはコア粒子表面上に不均一核を発生させることで, 被覆形態を高度に制御した複合粒子を調整できる可能性を有している. 複合粒子の機能はその構造に起因するため, 粒子形態の制御にはコア粒子表面・析

*Department of Chemical Engineering and Materials Science, Doshisha University, Kyoto
Telephone/Fax: 0774-65-6596, E-mail: yshiraka@mail.doshisha.ac.jp

出粒子・溶液間の相互作用とコア粒子表面上での核発生・成長現象に対する理解が必要である。

これまで、不均一核発生に関する研究はその基礎や応用まで幅広くなされてきたが、汎用性に乏しい化学的な手法を用いることなく、溶液の温度や濃度、あるいは基板表面の粗さなどの物理的な操作のみで粒子構造を制御できれば、そのプロセスの有用性は明らかである。なぜなら、表面を化学的に修飾する操作が不要となるため、様々な基板に様々な結晶を被覆することが可能になり、用途が広がるからである。

物理的な手法を用いて被覆するためには、当然のことながら不均一核の発生機構を十分に理解している必要がある。しかし、不均一結晶核の発生機構は複雑であり、現状では目的の被覆粒子構造を得るには多くの経験的・実験的試行を要する。これは晶析法を用いた複合化が、原子分子レベルにおける不均一核生成を基本とするビルドアッププロセスであり、その発生機構が十分に理解されていないからである。

結晶化は、溶質の溶解度・固液界面・溶液中の分子の移動・核形成と結晶成長の動力学（反応速度論）を含むので非常に複雑な現象である。特に、結晶表面近傍の溶質と溶媒の構造や動力学は、結晶化や結晶成長過程において根本的な役割を果たす。それゆえ、固液界面についての分子レベルでの研究により、結晶化現象を理解し解明する必要がある。

分子シミュレーションは、ミクロな現象を解明するための根本的なツールの一つと考えられている。分子動力学 (MD) 法やモンテカルロ (MC) 法のような分子シミュレーションは、凝縮相の動力学を理解するとき重要なツールとなっている。特にそれらは、他の手段によって直接観察できない現象の研究において有用である。例えば、固液界面における構造に対して熱力学の動力的な特徴の写実的な描写を与えることができる。実際、この数年間、様々なモデルを使用して多くの固液界面の分子シミュレーションの研究が行われてきた⁴⁹⁾。

そこで本研究では、晶析による複合化技術の発展

を支援するためのモデルケースとして、実験的に観測が困難な結晶表面/水溶液界面上のアルカリ金属塩化物水溶液の挙動を MD 法により解析し、溶液中でのクラスター形成機構および粒子形態形成に及ぼす結晶表面特性の影響について検討した。またこれまでにシリカ基板または疎水性基板、特にグラファイト基板近傍における水の構造については様々な議論が行われていたが¹⁰⁻¹³⁾、核生成に関する研究は見あたらない。そこで、不均一核生成機構を微視的に解明するため、疎水性である高配向熱分解黒鉛 (HOPG) 基板近傍における NaCl, KCl 水溶液の溶質および溶媒の動力的性質を調べた。

2. シミュレーション条件

計算対象として、NaCl(6.25M, 7.46M), KCl(5.03M, 6.00M), RbCl(8.13M, 9.70M)水溶液を用い、各結晶基板/過飽和水溶液を接触させた界面の構造解析を行なった。セルは界面が z 方向に垂直となるような直方体セルとし、3次元周期境界条件を適用した。一例として、NaCl 水溶液/NaCl 結晶界面の基本セル ($L_x = 2.254 \times 10^{-9}$ m, $L_y = 2.254 \times 10^{-9}$ m, $L_z = 10.510 \times 10^{-9}$ m) を Fig. 1 に示す。A は B に面する NaCl 結晶であり、B は NaCl 過飽和水溶液である。結晶表面は、それぞれテラス、ステップそしてキックを持つ表面形状を Fig. 2 のようにモデル化し、基本セルの両側に配置した。シミュレーションに使用した相互作用ポテンシャルは、以下に示す Lennard-Jones ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルで表現した。また異種原子・イオン間の値は Lorentz-Berthelot 則を用いて算出した。

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2)$$

ここで r_{ij} , ϵ_{ij} , σ_{ij} , q_i , q_j はそれぞれペアの i と j 粒子間の距離、L-J ポテンシャルの深さ、L-J ポテンシャルのサイズ、部分電荷を表す。ポテンシャルパラメータについては、イオンは Koneshan¹⁴⁾らに

よって提案された値を用いた。水には剛体回転子モデルである SPC/E モデルを採用した。Coulomb 力は Ewald 法により計算し、運動方程式は、粒子の並進運動については velocity Verlet 法で、回転運動については蛙飛び法により数値積分した。離散化時間は 1.0 fs とし、まずバルクの水溶液および結晶基板をそれぞれ 300 ps 間平衡化した後、界面を形成し、その後系全体を 5.0×10^6 steps, 合計 5.0 ns 間計算した。アンサンブルは粒子数 N , 体積 V , 温度 T 一定条件で、温度は Nosé-Hoover chain 熱浴によって $T = 303.15$ K に制御した。さらに、新規な機能性材料の開発のために、様々なアルカリ金属塩化物からなる複合材料の異材接合界面の構造解析を行った。

また、フラットな表面を持つ HOPG 基板と NaCl, KCl 過飽和水溶液を接触させた界面の構造解析を行なった。一例として、NaCl 水溶液-HOPG 界面の基本セル ($L_x = 2.557 \times 10^9$ m, $L_y = 2.460 \times 10^9$ m, $L_z = 6.317 \times 10^9$ m) を Fig. 3 に示す。HOPG 表面を構成する同一層内の C 原子間のポテンシャルとして Brenner ポテンシャル¹⁵⁾を用いた。その他の条件は前述と同様である。

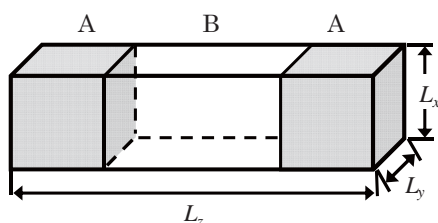


Fig. 1. Basic cell used in MD simulation.

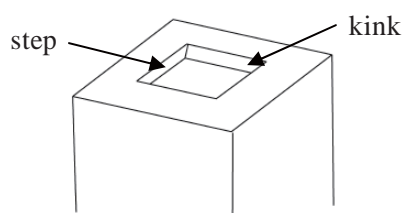


Fig. 2. Surfaces with terrace, steps and kinks.

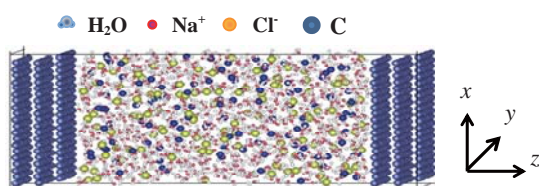


Fig. 3. Computational configuration of basic cell used in MD simulation.

3. 結果および考察

3.1 過飽和水溶液/結晶界面【同種】

界面構造を解析するため数密度を計算し、一例として NaCl 水溶液/NaCl 結晶界面について Fig. 4 に示す。界面では水分子の密度だけでなく、それぞれの溶質イオンについても密度が上昇していることが分かる。一般にクラスター形成は溶質分子の濃度揺らぎに起因するため、このような界面付近における溶質濃度変化は、結晶界面近傍でのクラスター形成に影響を与えると考えられる。また、Uchida らは様々な濃度における NaCl 水溶液の拡散係数について求めている¹⁶⁾。その結果より塩濃度の増加につれて、 Na^+ , Cl^- イオンの拡散係数は小さくなり、過飽和溶液中ではそれぞれのイオンの拡散係数はほとんど等しくなっていることから、過飽和溶液中ではクラスターが生成することが示唆される。

一般に溶液が飽和状態になるとしだいに溶質イオンの会合が起こり、クラスターと呼ばれる溶質イオンの凝集体が生成することが報告されている。クラスターは Hassan らの方法¹⁷⁾を参考にして 50 ps 間、結晶時の動径分布関数の第一極小ピーク値以内に一定時間存在した溶質イオン同士と定義した。一例として、KCl 水溶液/KCl 結晶界面において各時間で形成した最も大きなクラスターに含まれる溶質イオン数の経時変化を Fig. 5 に示す。濃度が高い方が多くの溶質イオンでクラスターが構成されているのが分かる。また、ある時間において構成されたクラスターの挙動を Fig. 6 に示す。クラスターは絶えず形を変えながら移動し、大きなクラスターほど、界面近傍で生成しやすいことが分かった。このように、界面近傍で生成したクラスターが結晶成長に寄与するものと考えられる。

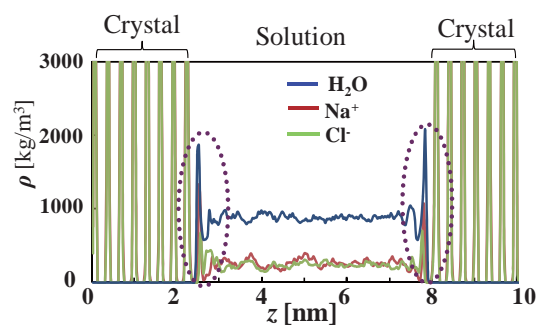


Fig. 4. Density profiles of the center of mass of the water molecules, sodium ions and chloride ions along z -axis.

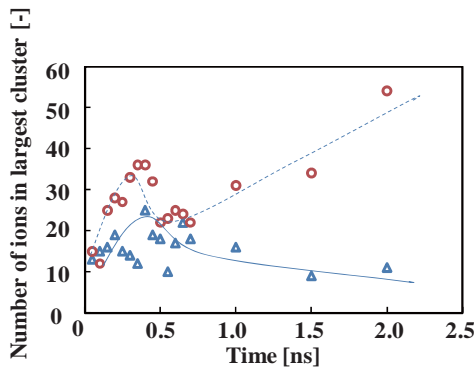


Fig. 5. Time variation in number of ions in largest cluster. \circ 6.0M, \triangle 5.03M.

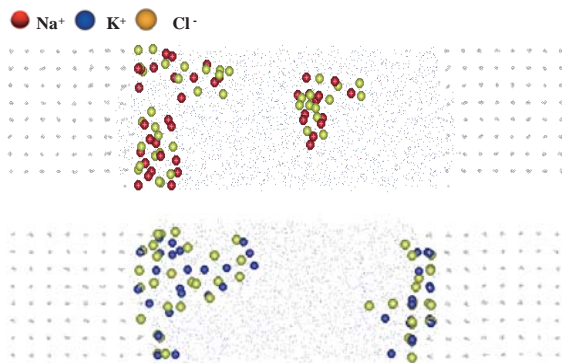


Fig. 6. Snapshots of cluster formation. (a) NaCl, (b) KCl.

結晶成長は、水溶液中の溶質イオンが結晶相に組み込まれる現象である。そこで溶質イオンの結晶相への組み込みを定義する。本研究では、結晶表面から結合距離内に一定時間以上存在する溶質イオンを、結晶相に組み込まれたイオン、つまり結晶成長した溶質イオンと定義した。この定義を用いて結晶成長シミュレーションの妥当性を調べるために、溶液相から結晶相に組み込まれたある溶質イオンの軌跡と結晶を構成するイオンの軌跡を Fig. 7 に示す。溶液中に存在する溶質イオンは初期位置から表面上に移動したあと、結晶相に組み込まれ、一定の場所で留まる挙動が確認できる。さらに一定の場所で留まってからの溶質イオンの振動振幅は、結晶を構成するイオンの振動振幅とよく一致している。これより、先ほど定義した結晶成長の妥当性が確認でき、本シミュレーション手法で結晶成長挙動を検討することが可能であることが分かる。

そこで過飽和度および結晶表面特性が結晶成長

速度に与える影響を調べるために、各水溶液の結晶成長速度を質量成長速度と定義し算出した。Fig. 8 に、各時間と結晶相に取り込まれたイオンの質量との時間変化を示す。全ての水溶液において時間経過とともに結晶相に取り込まれたイオンの質量はほぼ直線的に増加しているのが分かる。このグラフにおいて、結晶成長が落ち着いた 3 ns 付近の傾きから得られた各系の結晶成長速度を Table 1 に示す。全ての系において過飽和度が高いほど、結晶成長速度は大きくなるのが分かる。ここで、結晶成長速度に大きな影響を与える要因として結晶表面上に吸着する水分子の存在が挙げられる。これは、溶質イオンが結晶表面に吸着する際、表面に吸着している水分子が脱着する必要があるためである。

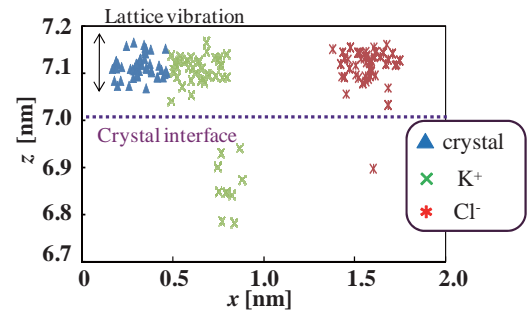


Fig. 7. Trajectories of Na^+ and Cl^- on the crystal surface.

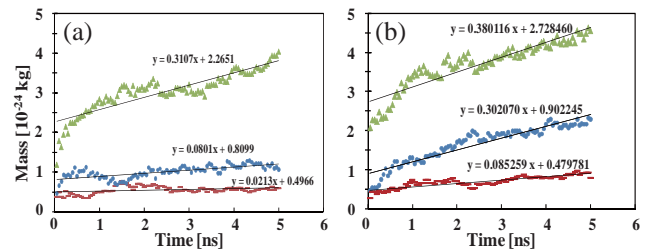


Fig. 8. Crystal growth rate. \blacktriangle RbCl, \bullet KCl, \blacksquare NaCl. (a) Low supersaturation, (b) High supersaturation.

Table 1. Crystal growth rate G [$10^{-8}\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$]

Crystal	Low	High
NaCl	0.420	1.68
KCl	1.26	4.78
RbCl	4.47	5.47

まず結晶界面に存在する水分子に着目し、水分子の双極子モーメントと z 方向の単位ベクトルのなす

角を α として、各結晶格子内に存在する水分子の配向分布を求めた。その結果をそれぞれ Fig. 9 に示す。KCl や RbCl では二つの主なピークが存在しているのに対し、NaCl 界面の場合では、水分子がある一つの特定のピークを示している。これは、Na⁺イオンが他の K⁺ や Rb⁺イオンと比べてイオン半径が小さいので、界面との局所電場が大きくなり、結晶界面と水分子との相互作用が強くなることで、水分子が界面に配向安定化したことが一つの原因であると考えられる。

さらに、各時間で結晶表面に存在する水分子数を Table 2 に示す。全ての場合において時間が進むにつれて、水分子数は減少しているが、NaCl の場合ではその減少率は小さく、これは界面との相互作用が水分子の吸着に強く影響を与えたためであると考えられる。事実、Table 3 に示すように水分子の自己拡散係数を求めた結果、KCl や RbCl よりも界面との相互作用が強い NaCl の方が明らかに小さく、水分子が界面近傍で移動しにくくなっていることが分かる。以上より、アルカリ金属塩化物水溶液の中でも、水分子の選択的な吸着によって成長速度が変化し、また NaCl のように溶媒-結晶表面間の相互作用が強くなると、表面成長は著しく抑制されると考えられる。

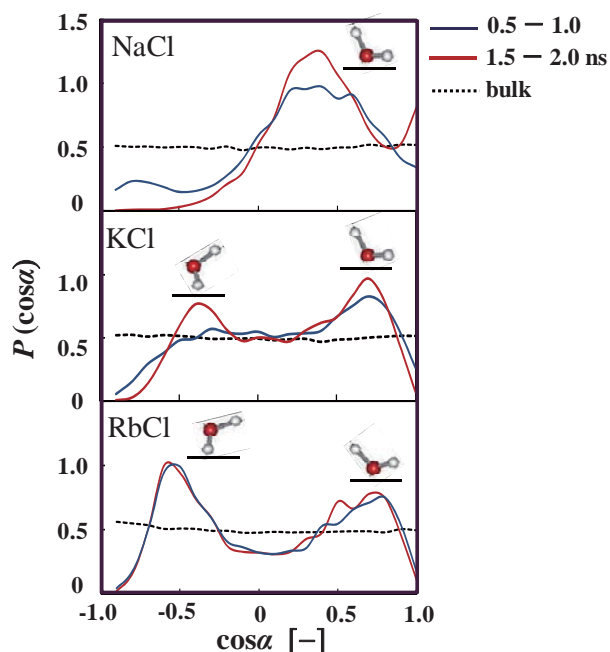


Fig. 9. Distributions of electric dipole as a function of $\cos\alpha$. α is the angle between the dipole moment and the inward normal to the crystal surfaces.

Table 2. Number of molecules of water in crystal lattice

Crystal	0 - 0.5	0.5 - 1.0	1.0 - 1.5	1.5 - 2.0	2.0 - 2.5	[ns]
NaCl	13.5	13.0	12.5	12.2	9.8	
KCl	15.0	12.2	10.6	9.5	7.8	
RbCl	16.0	13.4	11.4	9.9	9.2	

Table 3. Self diffusion coefficient [$10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$]

Solution	Bulk water	Water in crystal lattice
NaCl	1.03	0.0844
KCl	2.08	0.143
RbCl	1.14	0.258

以上の結果を踏まえて、まず低過飽和度における各系の結晶成長過程について検討した。Fig. 10 に本研究で用いた結晶表面上のキンクやステップ等の吸着サイトの位置関係を示す。

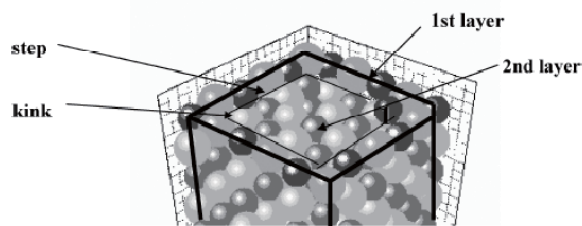


Fig. 10. Crystal surface model. The crystal surface has three characteristics: step, kink and terrace.

一例として、KCl 水溶液/KCl 結晶界面において、0.5 ns 後までに結晶成長したイオンのみを色づけして Fig. 11 に表示し、0.2 ns 毎に示す。

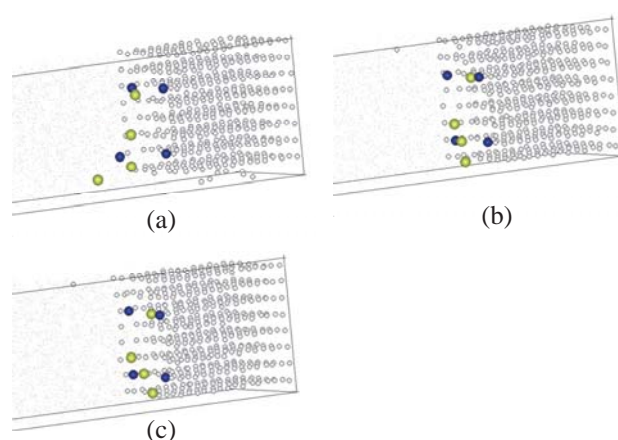


Fig. 11. Crystal growth process in KCl solution/KCl crystal. Elapsed time : (a) 0.1 ns, (b) 0.3 ns, (c) 0.5 ns.

さらに、同様に全ての界面において 5 ns 後に結晶成長したイオンを色づけして Fig. 12 に示す。

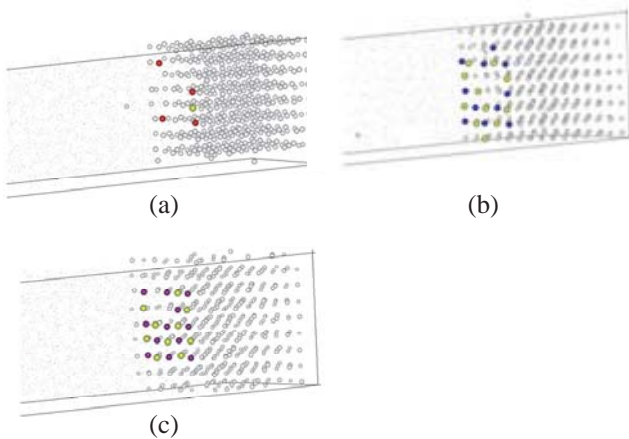


Fig. 12. Crystal growth process after 5.0 ns. (a) NaCl, (b) KCl, (c) RbCl.

Fig. 11 より、溶液中の溶質イオンは吸着サイトの多いキンクやステップの部分に選択的に取り込まれていることが確認できる。さらに、Fig. 12 より時間が進むにつれて、溶質イオンはステップが前進するように成長しており、成長が規則的であることが分かる。これより、低過飽和では結晶面上に存在する溶質イオンがマイグレーションすることで成長し、原子面に沿った方向へのステップの運動によって結晶化する層成長が起こると考えられる。

同様に、高過飽和度における結晶成長過程を検討した。一例として、最も成長速度が大きかった RbCl の系を Fig. 13 に示す。その結果、溶質イオンは、キンクやステップだけではなく、テラスにも吸着していることが確認できた。したがって高過飽和度では、低過飽和度に比べ溶質イオンのマイグレーション距離が短く、結晶面上にイオンが到達した時点で結晶相に組み込まれる付着成長が起こると考えられる。さらに、結晶界面近傍に存在する溶質イオンは、個々のイオンとしてだけでなく、他の溶質イオンとクラスターを形成して存在していることが確認でき、クラスターは結晶成長単位となりうるということが分かった。また、水溶液と結晶の動径分布関数を Fig. 14 に示す。界面に近づくほど、水溶液の構造は結晶構造に近づいていることより、クラスターは絶えず形を変えながらも、局所的には結晶に近

い構造を有する可能性があるかと推定できる。

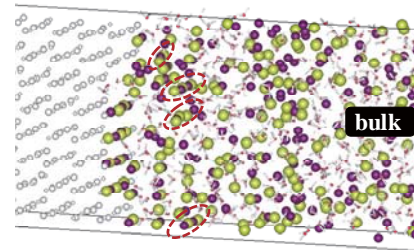


Fig. 13. Snapshots of crystal growth in supersaturated RbCl solution.

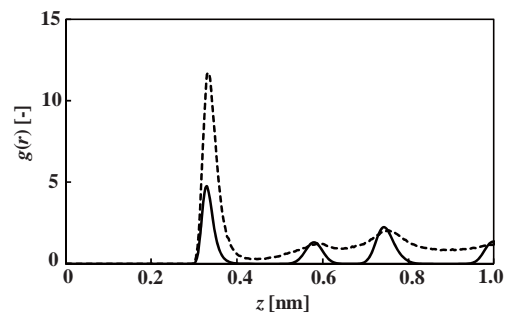


Fig. 14. Radial distribution functions of the RbCl(100) (solid line) and the supersaturated RbCl solution (dashed line).

3. 2 過飽和水溶液/結晶界面【異種】

実際に、晶析法を用いた被覆型複合粒子の開発では、コア粒子と析出する粒子の親和性やコア粒子の表面構造などが、複合条件の決定に対して非常に重要である。特に親和性は素材に由来する被覆状態を決める基本因子である。また、機能性材料として使用する場合、必ず異種界面が存在する。ここであらゆる表面に結晶を被覆させることを考えると、様々な表面において界面構造を知る必要がある。そこで、前述の水溶液/結晶界面と同様の計算条件において、格子整合性を考慮するために基板と水溶液が異種の場合について検討した。まず低過飽和度において KCl 水溶液/NaCl 結晶界面について検討した。界面近傍では同種界面の場合と同様にそれぞれの溶質イオンの密度は上昇しているのが分かった。つまり、界面領域ではバルクでの組成とは異なり、異種成分が複合した結晶が生成する可能性を示唆している。これは、高過飽和度下でも同様であった。しかし KCl 水溶液/NaCl 結晶界面では、シミュレーション

を始めてから初期の段階で NaCl 結晶の最表面の荒れが目立った。そこで界面での結晶表面の荒れを調べるために、KCl 水溶液/NaCl 結晶界面と NaCl 水溶液/NaCl 結晶界面における各結晶の平均二乗変位を Fig. 15 に示す。ただし、両系ともに同一過飽和である。Fig. 15 より同種界面の場合、結晶の平均二乗変位は比較的一定であるのに対して、異種界面の場合は時間が進むにつれて平均二乗変位は増大し、結晶界面が荒れ始めているのが確認できる。これは、格子整合性による歪みが原因であると考えられる。一般に、NaCl 結晶と KCl 結晶では格子定数差は 11.5% と非常に大きい。おそらく、結晶の格子定数より水溶液の格子定数の方が大きい場合、溶液中のイオンが結晶相に組み込まれる際にうまく組み込まれにくくなり、界面部分の構造が一層不安定になると考えられる。

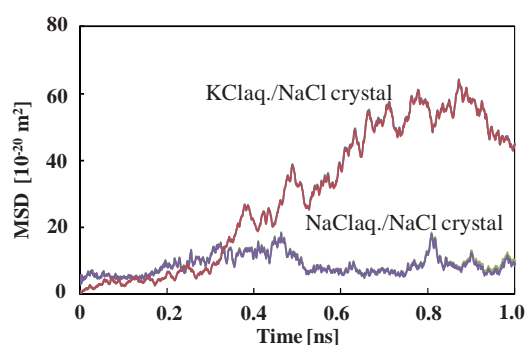


Fig. 15. Mean square displacement of Na^+ and Cl^- on a crystal surface.

3. 3 過飽和水溶液/HOPG 界面

複合化の汎用性を高める目的で疎水性物質である高配向熱分解黒鉛(HOPG)上における NaCl, KCl 水溶液の構造解析を行った。分子数は水を 831 個、HOPG は一層を 240 個とし、計 1440 個、溶質イオンはそれぞれ到達温度 $T = 303.15 \text{ K}$ に対し、過飽和度が一定となる濃度に設定した。まず結晶化物質による析出挙動の違いを知るために、各系におけるクラスタの形成挙動について検討した。Fig. 16 に比較的多くの溶質イオンで構成されたクラスタのスナップショットを示す。NaCl 水溶液と比べ KCl 水溶液の方がより界面近傍にクラスタが生成しているのが分かる。

溶液中でのクラスタの形成挙動は、水和している溶質イオンの脱水和挙動に起因すると考えられる。そこで各系における水和数を算出し Fig. 17 に示す。Fig. 17 より NaCl では全体的にゆるやかに脱水和が起っているのに対し KCl では、広範囲で脱水和が起こっており、それは主に界面近傍で断続的に水和数の減少が見られた。

一般に Na^+ は構造形成イオン、 K^+ は構造破壊イオンであることが知られている¹⁸⁻²⁰。 Na^+ ではイオン半径の小さなおよび 1 価の電荷が集中しており、水和圏の水を強く引きつけるため、水分子は純水中よりも動きが遅くなる（構造形成）。一方、 K^+ はイオン半径が大きいため水はイオンの影響を受けると同時に水素結合ネットワークが切られる効果も受け、純水中よりも動きが速くなる（構造破壊）。したがって、KCl 水溶液の方が NaCl 水溶液と比べて、局所的な脱水和が多く生じ、その結果、界面近傍でクラスタ生成が見られたと考えられる。つまり、この系では、KCl 水溶液/HOPG 界面の方が、核生成が優先的に起こると推定される。

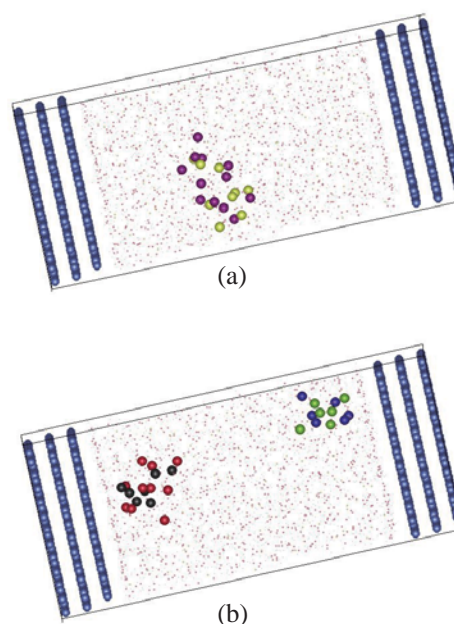


Fig. 16. Snapshots of clusters larger than 10 atoms of supersaturated solution on surface of HOPG. (a) NaCl, (b) KCl.

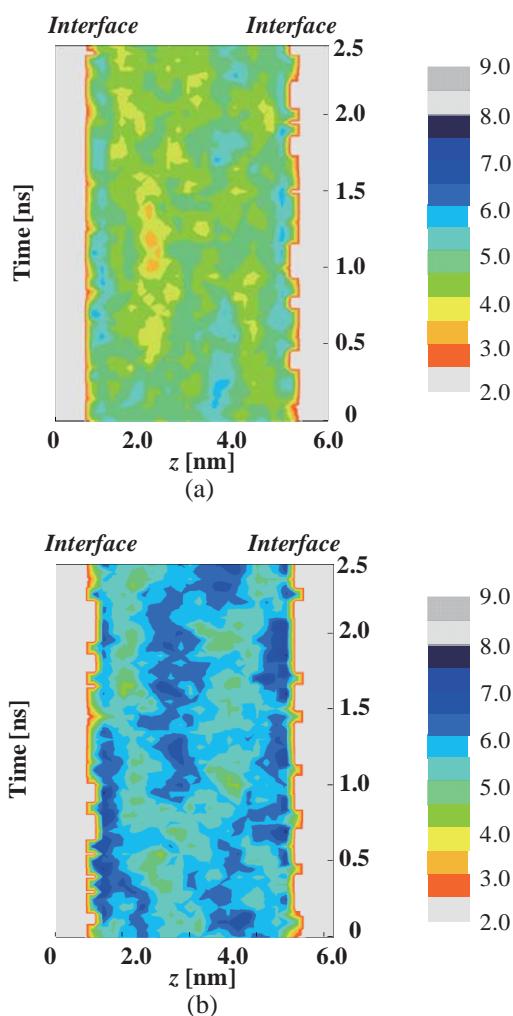


Fig. 17. Coordination number for O_w -ion around solution/HOPG system. (a) Na^+ , (b) K^+ .

4. 結論

固液界面における析出粒子の形態形成機構に及ぼす基板表面特性の影響を調べるために、結晶表面/水溶液界面上のアルカリ金属塩化物水溶液の挙動および HOPG 基板近傍における NaCl, KCl 水溶液の挙動を MD 法により解析した。その結果、水分子の選択的な吸着が結晶成長速度に大きく影響することが分かった。また、溶液濃度によって結晶成長形態が異なることが分かり、沿面成長や付着成長などの構造化の違いが明らかとなった。さらに、複合化の汎用性を高める目的で高配向熱分解黒鉛 (HOPG) 上における NaCl, KCl 水溶液の構造解析を行ったところ、クラスター形成挙動は、基板によっ

て水分子や溶質イオンとの相互作用が異なることで、特に溶質イオン周囲の水の構造、水分子の動きやすさに違いが表れ、界面における溶液構造が変化した。このクラスター形成挙動の違いが核生成・結晶成長へ強く影響すると考えられる。

本研究は、同志社大学界面現象研究センター研究費および文部科学省 (MEXT) 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「先進微粒子材料の科学と工学の融合」の支援を受けて行われた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 日高重助監修, 新機能微粒子材料の開発とプロセス技術 (シーエムシー出版, 2006).
- 2) 外山茂樹監修, 機能性粉体 (信山社サイテック, 1991).
- 3) 後藤芳彦, 結晶成長 (内田老鶴圃, 2003).
- 4) H. Shinto, T. Sakakibara and K. Higashitani, "Molecular Dynamics Simulations of Water at NaCl(001) and NaCl(011) Surfaces", *J. Phys. Chem. B* **102**(11), 1974–1981 (1998).
- 5) E. Stockelmann, R. Hentschke, "A Molecular-Dynamics Simulation Study of Water on NaCl(100) Using a Polarizable Water Model", *J. Chem. Phys.* **110**, 12097-12107 (1999).
- 6) E. Oyen, R. Hentschke, "Molecular Dynamics Simulation of Aqueous Sodium Chloride Solution at the NaCl(001) Interface with a Polarizable Water Model", *Langmuir*, **18**,547-556(2002).
- 7) K. Kadota, A. Shimosaka, Y. Shirakawa and J. Hidaka "Dehydration Process in NaCl Solutions under Various External Electric Fields", *J Nanopart Res* **9**(3), 377–387(2006).
- 8) LM. Liu, M. Krack, and A. Michaelides, "Interfacial Water: A First Principles Molecular Dynamics Study of a Nanoscale Water Film on Salt" *J. Phys. Chem.* **130**, 234702-1–234702 -12(2009).
- 9) S. Yamanaka, A. Shimosaka, Y. Shirakawa and J. Hidaka "Molecular Dynamics Simulations of the Formation for

- NaCl Cluster at the Interface between the Supersaturated Solution and the Substrate”, *J Nanopart Res* **12**, 831–839(2010).
- 10) M. C. Gordillo, J. Marti, “Molecular Dynamics Description of a Layer of Water Molecules on a Hydrophobic Surface”, *J. Phys. Chem.*, **117**(7), 3425–3430(2002).
- 11) J. Marti, G. Nagy, E. Guàrdia, and M. C. Gordill, “Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water Confined inside Graphite Channels: Dielectric and Dynamical Properties”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23987-23994(2006).
- 12) D. Argyris, N R. Tummala and A. Striolo, D. Cole. “Molecular Structure and Dynamics in Thin Water Films at the Silica and Graphite Surfaces”, *J. Phys. Chem. C*, **112**(35), 13587-13599(2008) .
- 13) D. Argyris, D R. Cole and A. Striolo, “Hydration Structure on Crystalline Silica Substrates”, *Langmuir*, **25**(14), 8025-8035(2009).
- 14) S. Koneshan, J.C. Rasaiah, R.M. Lynden-Bell and S.H. Lee “Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25°C”, *J. Phys. Chem. B* **102** (21), 4193–4204(1998).
- 15) D.W. Brenner, “Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films”, *Phys. Rev. B*, vol. **42**, 9458-9471 (1990).
- 16) H. Uchida, M. Matsuoka, “Molecular Dynamics Simulation of Solution Structure and Dynamics of Aqueous Sodium Chloride Solutions from Dilute to Supersaturated Concentration”, *Fluid Phase Equilibria*, **219** 49–54(2004).
- 17) S.A. Hassan, “Computer Simulation of Ion Cluster Speciation in Concentrated Aqueous Solutions at Ambient Conditions”, *J. Phys. Chem. B* **112**(34), 10573–10584 (2008).
- 18) S. Chowdhuri, A. Chandra, “Molecular Dynamics Simulations of Aqueous NaCl and KCl Solutions : Effects of Ion Concentration on the Single- Particle, Pair, and Collective Dynamical Properties of Ions and Water Molecules”, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3732-3741(2001).
- 19) Rasaiah J. C, Lynden-bell R. M, “Computer Simulation Studies of the Structure and Dynamics of Ions and Non-Polar Solutes in Water.” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A*, **359**, 1545-1574(2001).
- 20) M. Manciu, Eli Ruckenstein “On the Interactions of Ions with the Air/Water Interface”, *Langmuir*, **21**, 11312-11319(2005).