



Title	H2O の全自由度分子モデルと、水・氷等の分子シミュレーション
Author(s)	河村, 雄行; Kawamura, Katsuyuki
Description	1章 コンピュータシミュレーションが拓く水系物質研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 3-11
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8307
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION003-11.pdf





H₂O の全自由度分子モデルと、 水・氷等の分子シミュレーション

河村 雄行 東京工業大学

水分子を含む系の分子シミュレーション計算を行うため、有効原子間相互作用モデルを構築した。モデルは原子の運動に関して全自由度を有するもので、かつ、水や氷などの凝集体の構造や物性を定量的に再現できるように最適化された。構造や平衡物性以外に、分子振動スペクトルや誘電率での定量的再現性が示された。さらに、水和物結晶への応用の有効性が示されている。

1. はじめに

水の分子シミュレーション計算のための H₂O 分子モデルは数多くある。その多くは分子内の原子配置を固定した剛体分子モデルであり、あるいはそれに内部自由度を加えたものである。われわれは、酸化物等の種々の無機化合物と組み合わせが可能かつ容易であり、パラメータ固定で、個々の原子の運動に関しては全自由度を有する分子モデルで、吸着などによる O-H 伸縮振動の波数の変化を表わせられようなモデルを開発してきた¹⁾。化学結合の様式を表わしていることも、モデルの汎用性を確保するために重要である。そのモデルは種々の系に応用されながら改良が積み重ねられてきた。適用限界はあるが、現在のモデルでは構造や物性について定量的な議論、予測の可能なモデルとなっている。ここでは、モデルの詳細を記述し、構造や物性の再現性と、本モデルの限界を示す。なお比較のための実験データは主として文献²⁾によった。

分子シミュレーション法について簡単に説明しておこう。分子シミュレーション法には主として分子動力学法 (Molecular dynamics method, MD) とメトロポリス・モンテ・カルロ法 (Metropolis Monte Carlo method, MC) がある。いずれも有限温度における物質の原子・分子の配置を生み出し、マクロの物性を計算する手法である。共通していることは、一般に多数の原子・分子から構成される系を対象とし、原子・分子間の相互作用ポテンシャル・力を用い、多数の原子・分子の配置のアンサンブル平均からナノ構造・物性とともマクロ量を求めることである。すなわち、マクロ量 A は、局所量 $A(\Gamma)$ についてのアンサンブル平均である。

$$A = \frac{\int A(\Gamma) \exp[-E(\Gamma)/k_B T] d\Gamma}{\int \exp[-E(\Gamma)/k_B T] d\Gamma}$$

この式において、原子・分子配置 (と速度, 位相空間での座標 Γ で表す) を作り出し、それに対応するエネルギー

($E(\Gamma)$) 等を導くための積分を行う手法が分子シミュレーション法である。この積分は、系を構成する原子・分子数 N に関し、 $3N$ 次元あるいは $6N$ 次元の超多重積分である。分子動力学法では、系を構成する個々の原子・分子の運動方程式を解くことにより、原子・分子の配置を生み出すので、決定論的手法である。一方、メトロポリス・モンテ・カルロ法は、乱数を用いて系の原子・分子配置を生成するので、確率論的手法である。前者 (MD) は平衡系と非平衡系の両方が扱え、動的性質を導くことができることが特徴である。後者 (MC) は平衡系のみをあつかい、グランドカノニカルアンサンブルでの計算が可能であることが特徴である。ここでは、分子動力学法のみを用いている。また、原子・分子間相互作用モデルの取り扱いについても数通りのやり方がある。すなわち、実験値や電子状態計算結果に合致させるように構築されたもの (経験的ないし準経験的)、量子化学を計算のその場で部分的に取り入れたもの (半経験的)、あるいは相互作用に量子力学計算を全面的に取り入れたもの (第一原理的) などである。ここでは経験的古典分子動力学法を用い、計算は河村の開発した汎用分子動力学法計算のための MXDORTO/MXDTRICL システムを用いた。これらの詳細は文献^{3,4)}を参照されたい。

2. 完全自由度をもつ H₂O 分子モデルの構築

原子・分子間相互作用モデルを用いる分子シミュレーションでは、その相互作用モデルに依存して結果が大きく左右され、シミュレーション計算の成否が決まる。したがって古典分子シミュレーションにおいては相互作用モデルの精度と適用範囲を十分に吟味しておかなければならない。

現実的で最も簡単な相互作用モデルとして希ガスに用いられるレナード・ジョーンズ (Lenard-Jones) モデル (L-J モデル) がある。

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

r_{ij} についての -6 乗の項は双極子-誘起双極子の項で、電子雲の変化が十分早いとして理論的に構成できるものである。全ての系に用いられるべきものであるが、分極率の小さい原子・イオンの場合には省略できる。一方、 -12 乗の項は近接する原子の電子雲が重なることによる Pauli の排他律に起因する反発項である。経験的に最も短距離で減衰するものである。逆べき関数の表現は理論的なものではなく便宜的なものである。

NaCl などのハロゲン化アルカリなどのイオン結合性化合物に用いられる原子間相互作用は L-J モデルに静電相互作用項を加えたものである。完全イオンモデル (rigid ion model もほぼ同じ意味である) と呼ぶ。

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + b e^{-ar_{ij}} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}$$

右辺第 2 項の近接反発項は指数関数を用いているが、逆べき関数と本質的な差はなく、便宜的なものである。このようなモデルで、 z に整数電荷数を与えられるものは、ハロゲン化アルカリに限られ、アルカリ土類酸化物では、陽イオンに 2 価、酸素原子に -2 価を設定すると圧縮率などの物性を再現することが困難である (静電相互作用が強すぎて、圧縮率が小さくなってしまふ)。なお静電相互作用項の力とエネルギーの計算は距離に対して収束しないので、EWALD 法を用いる。 r_{ij} の -6 乗項は中距離力で、1 nm 程度の打ち切り距離では、エネルギーや圧力について補正が必要である。

SiO₂ 結晶中の Si-O 結合は主としておよそ 50% づつのイオン結合と共有結合からなっていると考えられる。多くの酸化物における化学結合は割合が異なるものの、そのようなものである。イオン結合、共有結合、および分子間力を含むそれらの中間的な結合様式のものも含めることができ、より実際的なものがここで示すモデルである。このモデルでは、H₂O 分子などを含む全ての原子・分子間相互作用は、原子-原子間相互作用で表す。これらは 2 体中心力項 $u_{ij}(r_{ij})$ と 3 体力項 $u_{ijk}(\theta_{jik}, r_{ij}, r_{ik})$ よりなる。

2 体中心力項は、次式の項の順番で、静電相互作用、分子間力、近接反発項、および共有結合の動径部分を含み、次のような関数を用いる。

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}$$

$$\begin{aligned} &+ f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) \\ &+ D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) \\ &+ D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij}(r_{ij} - r_{3ij})^2] \end{aligned}$$

ここで近接反発項のパラメータ、 a と b が原子についてのパラメータの足し合わせとなっているが、これは簡単のための仮定である。

3 体力項は共有結合の角度部分をあらわすためのものであり、次の形式を用いている。

$$\begin{aligned} u_{ijk}(\theta_{jik}, r_{ij}, r_{ik}) &= -f_k [\cos[2(\theta_{jik} - \theta_0)] - 1] \sqrt{k_1 k_2} \\ k_1 &= \frac{1}{\exp[g_r(r_{ij1} - r_m)] + 1} \end{aligned}$$

このモデルはすべての原子間相互作用を記述するもので、分子内、分子間の区別はない。H₂O 系の場合、これらの式のパラメータ ($z, a, b, c, D_1, D_2, D_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3, r_3, f_a, \theta_0, r_m$) は酸化物結晶・液体や水・氷などの構造と物性を再現するように、化学結合の知見に基づいて MD 計算を用いて経験的に決めたものである。ここで、 z, a, b , および c は原子についてのものであり、 D と β は原子対についてのパラメータである。パラメータの値を SI 単位系のものと MXDORTO/MXDTRICL システムの入力値としてのものを表 1 に示す。ここで、電荷 z については、孤立 H₂O 分子の双極子モーメントは 1.94 D で、各原子に電荷があるとすると、水素原子上の電荷は 0.34 となる。しかし、本モデルは水や氷など凝縮系に应用することを目的としているため、それらの物質中における双極子モーメントを再現するように、 $z = 0.46$ となっている。また、O₂, N₂ などの分子とそれらの四重極相互作用をあらわすために 3 点電荷などを用いる場合には、分子内と分子間を分離した表現を用いる (分子内の電荷間距離が小さくなりすぎて、相互作用が強すぎるので)。

これらのパラメータについては、さらに最近では、非経験分子軌道法や固体電子状態などの計算を用い、分子あるいは原子団 (クラスター)、もしくは結晶構造の構造の変化に対する全エネルギーの変化を求めて、それらによるエネルギー) に対してモデルポテンシャル関数のパラメータを最適化するように決定することが容易になってきた。この方法は実験観察データによるものに比べて飛躍的に観測量をふやすことができることが大きな利点であるが、反面、用いられる分子・クラスターの構成や変形、分子軌道法計算の手法などに十分な注意を払う必要がある。また、現状ではこのような非経験電子状態計

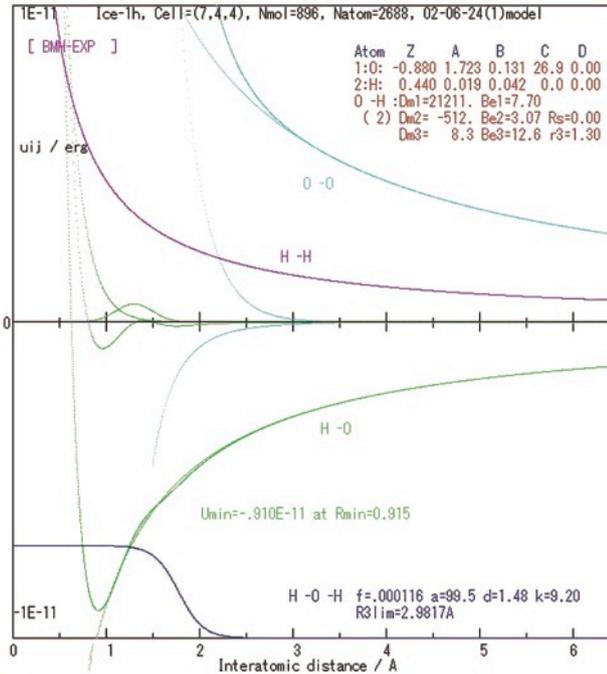


図1 全自由度 H₂O モデルの O-O, O-H, H-H ポテンシャルモデルと 3 体相互作用の k 関数

表1 H₂O 分子の原子間相互作用パラメータ

Atom	w/10 ⁻³ kg.mol ⁻¹	z/e	a/nm	b/nm	c/(kJ/mol) ^{0.5} nm ⁻³		
O	16.00	-0.92	0.1728	0.01275	0.05606		
H	1.01	0.46	0.0035	0.00440	0.0		
Atom-atom	D ₁ /kJ.mol ⁻¹	β ₁ /nm ⁻¹	D ₂ /kJ.mol ⁻¹	β ₂ /nm ⁻¹	D ₃ /kJ.mol ⁻¹	β ₃ /nm ⁻¹	r ₃ /nm
O-H	57394.9	74.0	-2189.3	31.3	34.74	128.0	1.283
Atom-atom-atom	f _k /10 ⁻¹⁰ J	θ / °	rm/nm	gr/nm ⁻¹			
H-O-H	1.15	99.5	0.143	92.0			
Mxdorto/Mxdtricl の入力パラメータ							
Atom	w/10 ⁻³ kg.mol ⁻¹	z/e	a/Å	b/Å	c/(kcalmol) ^{0.5} Å ⁻³		
O	16.00	-0.92	1.728	0.1275	27.40		
H	1.01	0.46	0.035	0.0440	0.0		
Atom-atom	D ₁ /kcal.mol ⁻¹	β ₁ /Å ⁻¹	D ₂ /kcal.mol ⁻¹	β ₂ /Å ⁻¹	D ₃ /kcal.mol ⁻¹	β ₃ /Å ⁻¹	r ₃ /Å
O-H	13711.0	7.40	-523.0	3.13	8.3	12.80	1.283
Atom-atom-atom	f _θ /10 ⁻¹¹ J	θ ₀ /°	rm/Å	g _r /Å ⁻¹			
H-O-H	0.000115	99.5	1.43	9.2			

算のみで試行錯誤無しに精密なモデルが得られるとは限らない。十分な精度と適用性を持ったモデル関数を構築するためには、電荷変動型や、シェルモデルなどへの多体形式のモデルへの転換も必要になる。このようなモデルを用いることにより様々な複雑な系、特に大規模系の分子シミュレーション計算が容易に実現できる。

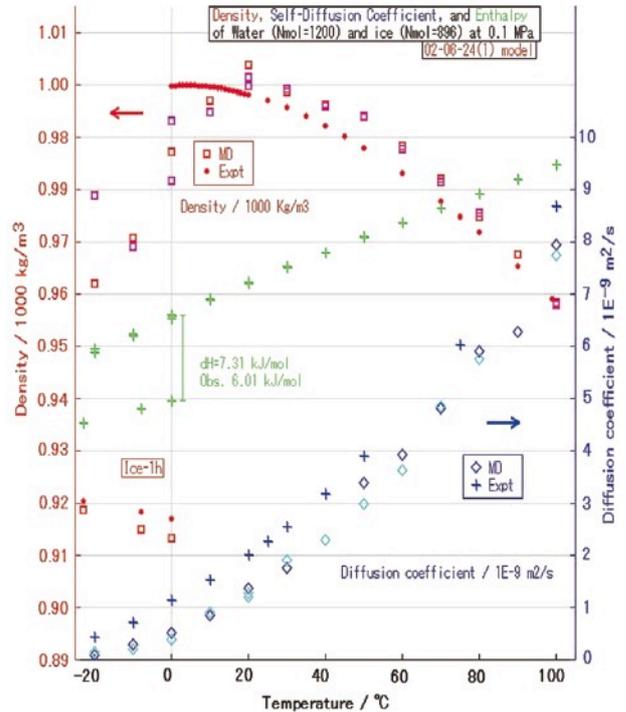


図2 分子動力学計算による、温度に対する水と氷の密度、自己拡散係数、エンタルピーの実験データとの比較。

3. 水と氷の基本的性質

水の-20°Cから100°Cまでの密度と自己拡散係数、氷の-20°Cから0°Cまでの密度、および氷と水のエンタルピーと0°Cにおける融解潜熱を分子動力学計算から求め、実験と比較して、図2に示す。水は基本セル内に1200分子と2000分子の系、氷は同864分子の系を用いた。

水の密度は、20°Cに極大があり、それより高温では実験とよく一致している。20°C以下では、温度の低下とともに急激に密度が下がる。氷の密度は実験とよく一致している。

自己拡散係数は Einstein の式、

$$D = \frac{1}{6} \frac{d}{d\tau} \langle [r(t_0) - r(t_0 + \tau)]^2 \rangle$$

を用いて、0.4 fs の時刻みで、10 万から 50 万ステップ = 200 ps の平均 2 乗変位のアンサンブル平均として求めた。室温付近では実験値の 60% から 70% 程度に小さくなっているが 100°C 付近は実験値の 90% 以上の値を示している。

エンタルピーは

$$H = U + K + P_{ext}V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)}^N u_{ij}(r_{ij}) + \sum u_{jik}(r_{ij}, r_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + P_{ext}V$$

から計算され、これから計算した 0°C における水の融解潜熱は 7.31 kJ/mol となり、観測値の 6.01 kJ/mol より 20% あまり大きい。

このモデルの 20°C における水の定圧比熱容量、

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \frac{H(T_1) - H(T_2)}{T_1 - T_2}$$

は 7.244 JK⁻¹g⁻¹ であり、実験値 4.1816 JK⁻¹g⁻¹ に比べて 70% あまり大きい。

水の温度-圧力-モル体積関係を図 3 に示す。比較は 125°C, 500°C, および 1000°C で行った。125°C では P-V 関係は 3 GPa までの全領域でよく再現されている（これ以上の圧力では固化する）。500°C では、低圧ではわずかに体積が大きい、5 GPa 程度まではよく再現しているといえる。1000°C では、低圧での体積のずれはやや大きく、3 GPa から 10 GPa までの圧力-体積関係がよく再現されている。

水の密度-温度関係から、このモデルを用いて過冷却水の構造や物性の詳細を定量的に議論するのは無理がある。拡散係数についても室温以下では小さく見積もられている。高圧についても 10 GPa 程度以上の高圧では圧縮率・弾性率の不一致は大きい。示してはいないが、電荷を固定していることから、高温で密度の小さな液体や気体の性質についても再現性はよくない。臨界点も実験より高温・高圧側にずれているものと思われる。このモデルによる基本物性の再現性については、さらに大きな

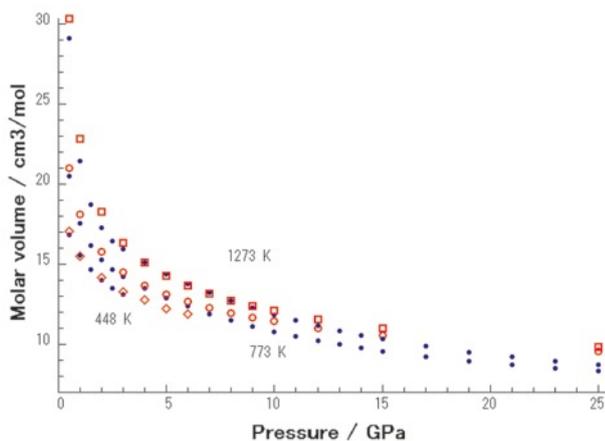


図 3 高温高圧における水の圧力-モル体積関係の MD 計算と実験値の比較

系での検証を必要とするが、改善の余地もあろう。

4. 氷の結晶構造

結晶構造（空間群対称性、格子定数、原子座標）は、原子間相互作用モデルの妥当性を吟味するためのもっとも敏感な性質の 1 つである。10 余りある氷の多形のなかで、I_h 相、II 相、および IX 相の結晶構造について、本研究の H₂O モデルを用いた分子動力学計算により、格子定数と原子座標の再現性を調べた。

文献の結晶構造データ（結晶系、空間群、格子定数、非対称単位内の原子座標）を用い、一辺が 20 Å 程度以上となるような基本セルに原子座標を展開した。すなわち結晶単位格子の数倍ないし数 10 倍のものを用いる。ただしこの時点では水素原子位置は特定されず、各水素結合の O-O 間に 1 個割り当てられていることになる。O-O 間のダブルミニマムのどちらかに 1 個しか入れないが、どちらにはいつているかを決めてやらなければならない。従って、H₂O 分子の完全性と各 O-O 間に H 原子を 1 個のみを割り当て、系全体の分子双極子モーメントの和をゼロとするように、水素原子位置を、乱数を用いて割り当てた。その結果を初期座標として、初期緩和のための MD 計算を数万ステップ行い、それに引き続いてデータ取得のための MD 計算を行った。

(NPT) アンサンブル MD 計算による格子定数と密度の再現値を実験値と比較して表 2 に示す。Ice IX の a 軸と b 軸がやや小さくなっている。Ice-II と IX の密度は実験値に比べ少し大きく、高圧における原子間の反発がやや少なく見積もられていることを示している。

各相の構造において、原子の運動の軌跡を表示させたものが図 4 である。結晶構造データの原子位置は十字で示している。Ice-I_h では十字印がまったく隠れてしまっており、構造がよく再現されていることを示している。その他の 2 相でも、原子の運動は、それらのエネルギー極小点の付近で局所的熱運動している様子がわかる。

表 2 氷の多形、I_h, II, および IX の格子定数の実験値と MD 計算結果の比較。

	ice-I _h		ice-II		ice-IX	
空間群	P6/mmc		R-3		P4 ₁ 2 ₁ 2	
温度	273K		213K		110K	
	expt.	MD	expt.	MD	expt.	MD
a/Å	4.5227	4.5219	12.8939	12.8939	6.73	6.6158
b/Å	4.5227	4.5164	12.8939	12.8910	6.73	6.6222
c/Å	7.3671	7.3633	6.2229	6.2229	6.83	6.8225
d/g/cm ³	0.9175	0.9191	1.1802	1.2026	1.1607	1.2013

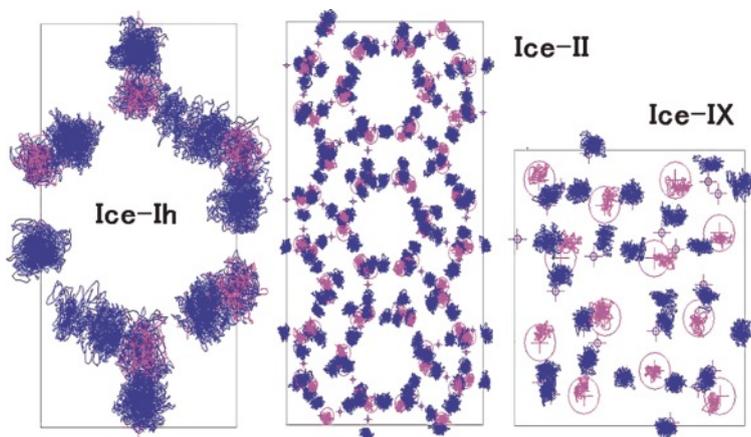


図4 3種の水の多形(I_h, II, および IX)結晶における原子の運動の軌跡。

5. 振動スペクトル

分子振動スペクトルは速度自己相関関数 $\langle v(t) \cdot v(0) \rangle$ のフーリエ変換により求められる。

$$G_v(\omega) = \frac{2m}{\pi k_B T} D(\omega)$$

$$D(\omega) = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v(t) \cdot v(0) \rangle \cos \omega t \, dt$$

ここで、 $D(\omega)$ は振動数(ω)依存の拡散係数と呼ばれる。これは原子核の運動のスペクトルであるので、中性子非弾性散乱と比較できるものである。ただしバンド周波数は赤外吸収スペクトルやラマン散乱スペクトルと比較できる。この解析を応用して、赤外吸収スペクトルやラマン分光、あるいは中性子非弾性散乱のバンドの帰属ができる。すなわち、速度の x , y , z 成分を用いて偏光スペクトルが計算でき、異方性のある結晶でのバンド帰属を容易にする。さらに、結合長、結合角などの自己相関関数のフーリエ変換を行うことにより、構造を特定した分子振動スペクトルを得ることができ、さらにバンド帰属を確かなものにできる。

1気圧で、0°Cの水と、20°Cの水について、振動スペクトルを計算した(図5)。いずれの相においても、O-H伸縮振動(3200–3500 cm^{-1})、H-O-H変角振動(1500–1800 cm^{-1} , librational mode)、分子揺動モード(500–1000 cm^{-1})、および400 cm^{-1} 以下のエネルギー領域の格子振動のそれぞれに明確に分けることができる。

水素の同位体について、 H_2O に加えて、 HDO 、 D_2O 、および T_2O の振動スペクトルを計算した。実験による気体の振動波数を表3に示す。 H_2O の分子振動が再現されていれば、重水素やトリチウムは質量数の違いだけで

あるので、それらによる置換体の振動スペクトルのバンド波数も再現されるはずである。図6に示すように、 H_2O に比べて、そのほかのものは赤方変位しており、波数も、気体と液体の違いを考えるとおよそ合理的なものとなっている。

Ice-I_hと同じ構造で、水素位置が秩序的な相であるice-XI相では400から1000 cm^{-1} にある分子揺動モードが4つのバンドになっていることが示されている。このバンドの帰属について、分子動力学計算を用いて偏光スペクトルなどを用いて決めることができる⁵⁾。

H_2O 分子について分子形状の変化しない揺動モードはその分子対称性から3種類となる

(wag, twist, および rock)。それらの運動は分子双極子ベクトルと分子面に垂直なベクトルで表すことができる、すなわち twist では双極子ベクトルは変化しないが、分子面に垂直なベクトルは変化する。完全な帰属の決定はまだ行われていないが、ice XI では4本ある揺動モー

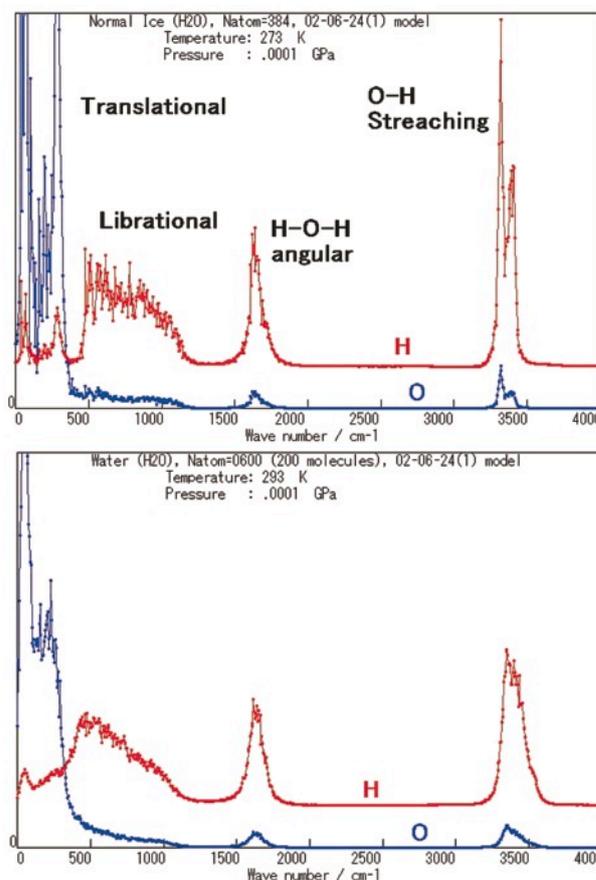


図5 分子動力学計算による水(0°C, 1気圧, 上)と水(20°C, 1気圧, 下)の速度自己相関関数のフーリエ変換により求めた全振動スペクトル

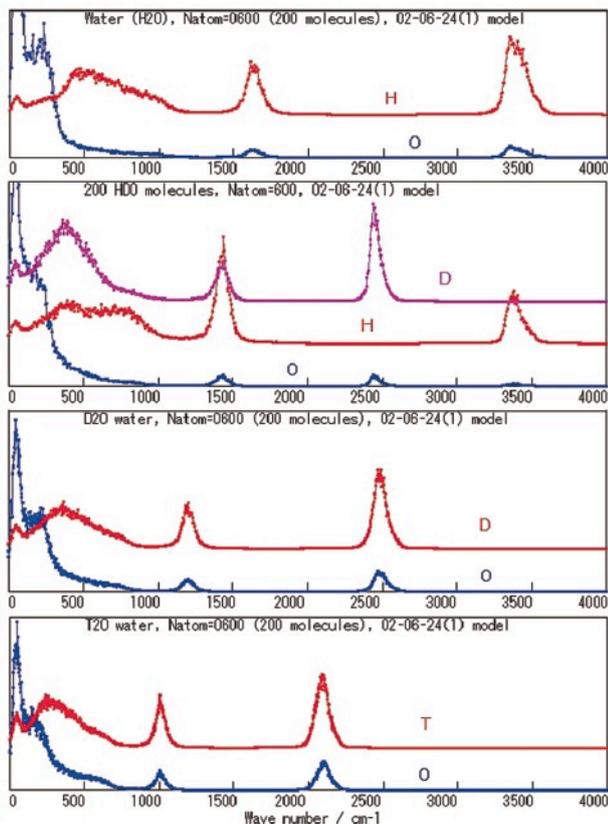


図6 分子動力学計算による、H₂O、HDO、D₂O、および T₂O の振動スペクトル

表3 気体 H₂O 分子の振動バンドの中心波数の実験値

		H ₂ O	D ₂ O	HDO
H-O-H 変角振動	ν_2	1594.59	1178.33	1402.20
O-H 伸縮振動	ν_1	3656.65	2671.46	2726.73
	ν_3	3755.79	2788.05	3707.47

ドは、本モデルによる同相の MD 計算でも 4 本として現れている。

6. 分子双極子モーメントと誘電率

水の誘電率の再現は、溶液系、水和結晶、固体表面への吸着などのシミュレーション計算の成否に決定的である。最近になって我々の旧モデルを使って誘電率の計算を行ったところ 40 という値になり、それまで行ってきた溶液や水和の計算を全て破棄せざるを得なくなったと同時に、誘電率を再現できるモデルに改良する必要がある。その結果、実験の誘電率、室温で 80 程度を再現できるようになったものが今回のモデルである。

誘電率は分子双極子モーメント μ_i から計算できる。すなわち、系を構成している分子の分子双極子モーメントの

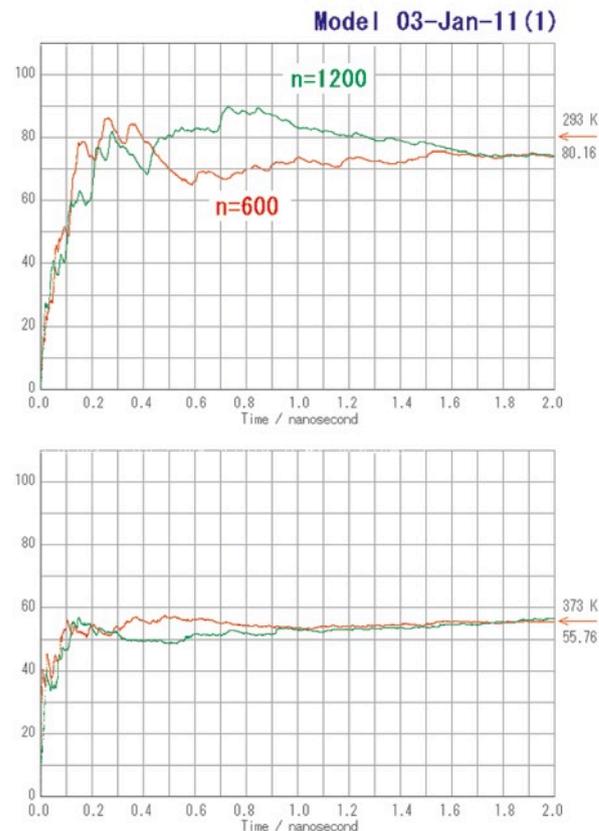


図7 基本セルに H₂O 分子数 600 と 1200 の水の MD 計算による誘電率の収束の様子。室温 (20°C, 上) と 100°C (下)。

和,

$$M = \sum_{i=1}^{Nm} \mu_i$$

を用いて、その揺らぎから、静的誘電率が求められる。

$$\epsilon_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{Vk_B T} + \epsilon_\infty$$

水の構造緩和の程度から、この計算には室温で数ナノ秒 (数 100 万ステップ) の MD 計算が必要である。

MD 計算における誘電率の計算結果 (図 7) を見ると、誘電率の収束には、20°C において 1.7 ns 程度の計算が必要であることを示している。100°C でも 1 ns ないし 1.5 ns の計算が必要である。また大きな系と小さな系では、収束までの過程は異なるが、収束値は同じになることがわかった。今回のモデルによる MD 計算による誘電率は室温ではわずかに下回っているが、100°C では実験値とほぼ同じ値になっている。

誘電率の 40 と 80 の違いが構造に与える顕著な例を 2 例示す。スメクタイトは極めて強く水和し、厚さ 1 nm のアルミニウムアルミノけい酸層を単位層として、その層間に 1 ないし 3 分子層の層間水を形成する。アルミニウ

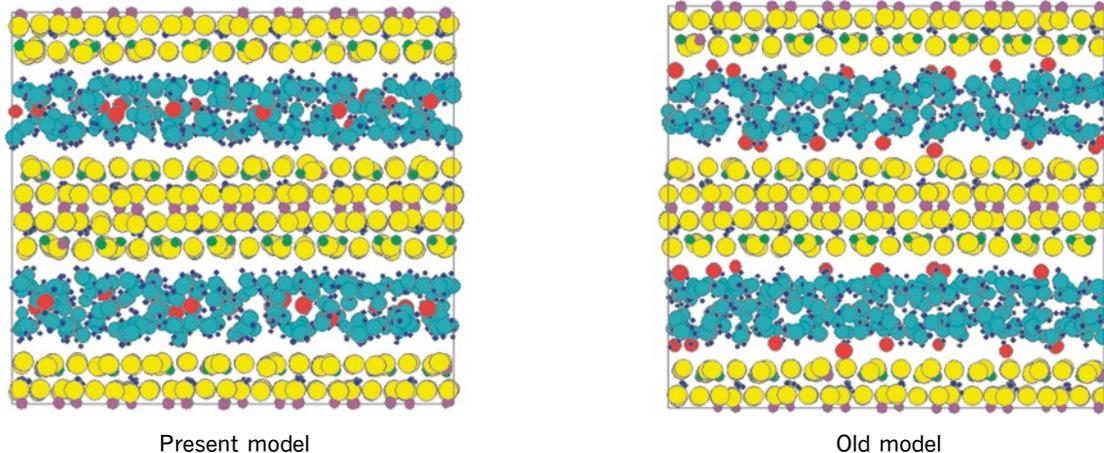


図8 スメクタイトの水和の分子動力学計算の構造のスナップショット. 系の化学式は $\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_{10}]-4.5\text{H}_2\text{O}$ である.

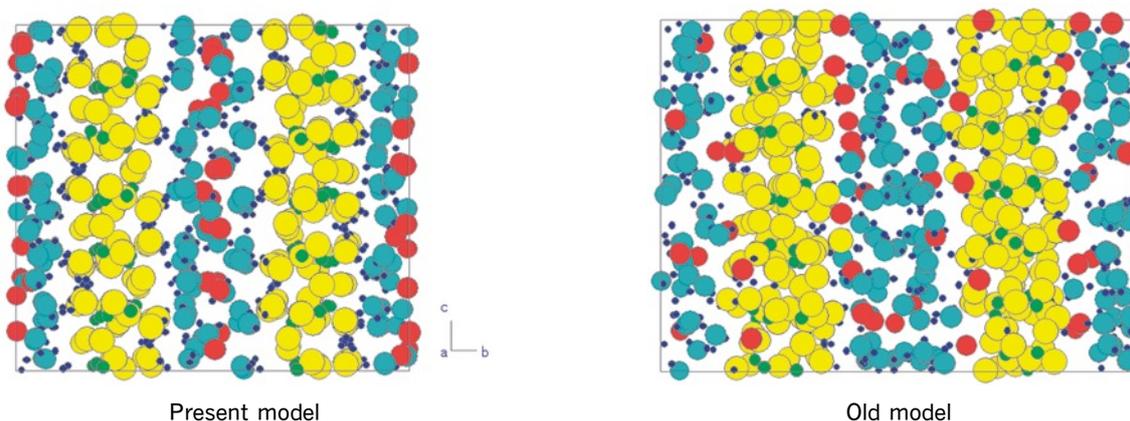


図9 Kanemite ($\text{HNa}[\text{Si}_2\text{O}_5]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造の分子動力学シミュレーションにおける, 平衡化後の構造のスナップショット.

ムアルミノけい酸層は負の電荷を帯びており, 層間には電荷を中和する陽イオンが存在している. $\text{Na}_{1/3}\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_{10}]$ の無水和の化学式に対して, $4.5\text{H}_2\text{O}$ を層間に挿入した系の MD 計算を行った. 今回のモデル (誘電率 80) では Na^+ イオンが 2 分子層水和している層間水の内部に位置して, 5.4 個程度の H_2O 分子に囲まれて水和している. 一方, 旧モデル (誘電率 40) では, Na^+ イオンはアルミニウムアルミノけい酸層と層間水の間位置し, Na^+ イオンは十分には水とイオンとなっていない. すなわち Na^+ イオンは水中に溶け込んでいない.

Kanemite ($\text{HNa}[\text{Si}_2\text{O}_5]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) という鉱物結晶では層状けい酸塩構造と Na^+ 水和層が互層して結晶構造を構成している. 図 9 に示すように, 本モデルではそのような構造が保持できているが, 旧モデルでは, Na^+ の水和構造がつぶれて, 上のスメク

タイトの場合と同様に, けい酸塩層と水層の間に位置している.

7. おわりに

ここで示した分子シミュレーション用の H_2O 分子モデルは, パラメータが定数の古典モデルであり, その適用には明らかに限界がある. しかしながら室温付近から高温・高圧の水, 氷, ハイドレート, 固体-水系などに広く適用されてきており, その有効性が示されてきた.

氷については ice I_h の自己格子間分子の挙動⁶⁾, ice I_h 中の H_2O 分子の拡散⁷⁾ と N_2 分子の拡散⁸⁾ な ice X における分子揺動スペクトル⁵⁾ などである. クラスレートハイドレートでは, ハイドレート II 中の 2 原子分子の挙動⁹⁾, Ar ハイドレートにおけるケージの 2 重占有¹⁰⁾, 低周波数振動モードの中性子非弾性散乱実験との比較¹¹⁾ な

どが取り扱われてきた。

粘土・粘土鉱物等の水和、固体-水系などでは、スメクタイトの水和・膨潤挙動¹²⁾とそれに加えて粘土間隙水の挙動¹³⁾、スメクタイト層間のCs⁺イオンの水和挙動のEXAFS測定との比較¹⁴⁾、ブルーサイト (brucite, Mg(OH)₂)にはさまれたnm厚さの隙間水の動的挙動¹⁵⁾、などが扱われた。これらからさらに局所物性、粘土分子表面からの距離の関数としての水、水溶液の拡散係数や粘性係数などを取得して、nmからμmの組織構造を用いて、マイクロマクロ解析(均質化解析)¹⁶⁾を行っている。

H₂Oに続いて、同様な手法で、N₂、O₂、CO₂、NH₃、CH₄など原子数個からなる分子の原子間相互作用モデルを開発してきた。N₂、O₂などの等核2原子分子では、双極子は持たないが、四極子相互作用は存在するので、N等の原子核の電荷を置き、さらに分子の中心に電荷のみを置くことにより精密で実用的なモデルを構築した。ただしこの場合には分子内u_{intra}と分子間u_{inter}を次のように分けて、

$$u_{\text{int er},ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right)$$
$$u_{\text{int ra},ij}(r_{ij}) = D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij}(r_{ij} - r_{3ij})^2]$$

分子内には静電相互作用を用いないこととした。電荷が小さくても、0.5Åの距離で存在すると、相互作用は強くなりすぎて、四極子相互作用とのバランスがとれないからである。NH₃やCH₄はH₂Oと同様なモデルである。これらのモデルもハイドレートを始めさまざまな系で使われている。

ここで紹介したH₂Oなどの分子モデルについて、形式をそのままにさらに精密化することは、まだ余地があるものと考えられる。しかしその労力に比して得るものは多くはないと予想できる。すなわち、飛躍的な精密化と適用範囲の拡大には、相互作用の式とパラメータが固定されていることが重大な制約となっている。これを打開するためには電荷変動モデル¹⁷⁾のような、パラメータが結合や原子の置かれている環境の変化に従って変動するようなモデルが考えられる。そのようなモデルにより一定の成果は得られているようであるが、大きな問題を残している。すなわち、原子の電荷が変動すれば、それに伴って、近接反発相互作用も変動しなければならない。しかし、そのような取り扱いはさらに困難であり、パラメータの増大を招くものである。

古典分子シミュレーションは、第一原理的手法に対して、飛躍的に大きな系を取り扱おうことができることが

利点である。現在では、パソコンを並列して用いることにより、研究室内で原子数10万個レベルの系のナノ秒を超える長時間計算が日常的に可能になってきた。そのような系について、有効な計算が行えるためにも、精密で適用範囲が合理的な相互作用として育てていかなければならない。

参考文献

- 1) N. Kumagai, K. Kawamura, and T. Yokokawa, *Molecular Simulation* **12** (3-6) (1994) p.177.
- 2) F. Franks, *Water A Comprehensive Treatise Vol. 1 The Physical Chemistry of Water*. (ed) Plenum Press, New York, London, 1972, pp.596.
- 3) 平尾一之, 河村雄行, 「パソコンによる材料設計」, 裳華房, 1994, pp.217.
- 4) D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation from Algorithms 2nd ed. to Applications*. Academic Press, 2002, pp.638.
- 5) H. Itoh, K. Kawamura, T. Hondoh, and S. Mae, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) p.4894.
- 6) H. Itoh, K. Kawamura, T. Hondoh, and S. Mae, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) p.2408.
- 7) T. Ikeda-Fukazawa, S. Horikawa, T. Hondoh, and K. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) p.3886.
- 8) T. Ikeda-Fukazawa, K. Kawamura, and T. Hondoh, *Chem. Phys. Lett.* **385** (2004) p.467.
- 9) S. Horikawa, H. Itoh, J. Tabata, K. Kawamura, and T. Hondoh, *J. Phys. Chem. B* **101** (32) (1998) p.6290.
- 10) H. Itoh, J. S. Tse, and K. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.9414.
- 11) H. Itoh, B. Chazallon, H. Schober, K. Kawamura, and W. F. Kuhs, *Canad. J. Phys.* **81** (2003) p.493.
- 12) K. Kawamura, Y. Ichikawa, M. Nakano, K. Kitayama, and H. Kawamura, *Engineering Geology* **54** (1999) p.75.
- 13) K. Kawamura and Y. Ichikawa, 東京大学地震研究所彙報 **76** (3) (2001) p.311.
- 14) M. Nakano, K. Kawamura, and Y. Kawamura, *Appl. Clay Sci.* **23** (2003) p.15.
- 15) H. Sakuma, T. Tsuchiya, K. Kawamura, and K. Otsuki, *Surface Science* **536** (2003) p.396.
- 16) Y. Ichikawa, K. Kawamura, N. Fujii, and T. Nattavut, *Engineering Computations* **20** (5) (2003)

p.559.

17) S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne, *J. Chem.*

Phys. **101** (7) (1994) p.6141.

(2006年1月6日 改訂受付)

Molecular H₂O model with total freedom of motion applied to molecular simulations of water, ice, etc.

Katsuyuki Kawamura
Tokyo Institute of Technology

abstract:

An effective interatomic potential model of a H₂O molecule was developed to perform molecular simulations of systems that include H₂O molecules. The model has total freedom of motion, with parameters optimized to reproduce structures and physical properties of condensed phases such as water and ice. We demonstrated the efficiency of the model not only for equilibrium properties, but also for molecular vibrational spectra of water and ice-I_h and the dielectric properties of water. Efficient applications to hydrate crystals were also demonstrated.

河村雄行

〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1
東京工業大学 大学院理工学研究科
地球惑星科学専攻

URL: <http://www.geo.titech.ac.jp/lab/kawamura/kawamuralab.html>

e-mail: kats@geo.titech.ac.jp