



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	分子シミュレーション計算のためのH ₂ O 分子のポテンシャルモデル
Author(s)	河村, 雄行; 佐久間, 博
Citation	低温科学, 64, 12-12
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8308
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION012.pdf



分子シミュレーション計算のための H₂O 分子のポテンシャルモデル

1950 年頃にはじめられた分子シミュレーションは、その当時のコンピュータの能力から、そのほとんどが短距離力のみが働く、剛体分子からなる系が L-J (レナード・ジョーンズ) モデルによる系のみを対象としていた。そこで扱われた問題は統計力学の「実験」としてのものが多かった。1970 年ころになり、金属、アルカリハライド、そして水などの相互作用モデルがそのパラメータとともに提案され、多様な化学系への適用が広まってゆき、化学の手法としても確立してきた。

分子シミュレーションのための H₂O のモデルは、経験的な剛体回転子として扱われたものもあるが、Rahman と Stillinger (1975, 1978¹⁾) による、2 体中心力に基づく経験的モデルが実質的に最初のものと言ってよいであろう。これは、分子内、分子間のすべての原子間の 2 体相互作用で表され、フレキシブルモデルとされているが、O-H や H-H 間に特定の距離で高い障壁があるもので、実際は内部自由度モデルと言える。

これに対して、1970 年代から 80 年代にかけて、量子化学に基づいたモデルの提案が多く行われた。すなわち、H₂O 分子 2 個の相対配置を様々に変えて非経験分子軌道法計算によりエネルギー曲面を求め、それにモデルのパラメータを最適化させたものである。MCY モデルや CC モデルなどがよく使われた。これらの多くは剛体分子モデルで、分子内の原子位置は固定し、H₂O 分子内に電荷を 3 点ないし 4 点置いたものである。多くのモデルでは電荷は酸素原子中心にはなく、ずれた位置に置くか、孤立電子対をあらわす位置に置いている。分子間相互作用は L-J モデルか指数関数が用いられた。この時点では万能なモデルはなく、目的の性質の再現性が良いものを使い分けていた様である。すなわち、構造や、動的性質などで異なるモデルが使われていた。

このようなことを背景にしてか、1980 年代以降も、いくつかの広く用いられている経験的モデルが提案されてきた、TIP 系 (S, 3P, 4P, 5P が付く)、SPC 系 (E, /F,

/F 2 など)、RPOL (分極モデル) などのモデルである。モデルの形式は上記の量子化学に基づくものと同様である。

ここで、分子内の電荷の大きさと位置を固定したモデルの問題に触れておこう。分子双極子は孤立分子で 1.9 D、氷 I_h で 2.5 D 程度であり、状態により大きな差がある。多くのモデルでは、液体状態あるいは水素結合した状態に対して最適化されているので、氷に近い分子双極子を持っている (下図)。したがって、気体状態の H₂O 分子を含む系を扱うことには基本的な問題がある。

これを解決できるようなモデルが Rick ら²⁾ による電荷変動モデルである。MD 計算において、電荷の変動をも運動方程式に組み込む、拡張系の方法である。TIP4P にこの方法を組み込んだモデル (TIP4P-FQ) では、気体と水での双極子モーメントが、それぞれ 1.85 D と 2.62 D となっており、合理的である。解離エネルギー、誘電率 (下図)、拡散係数、NMR の緩和時間などの再現性も良い。量子化学を用いたパラメータ最適化とともに、さらに発展が望まれる。

- 1) F.H. Stillinger and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **68**(2) (1978) p.666.
- 2) S.W. Rick, S.J. Stuart, and B.J. Berne, *J. Chem. Phys.* **101**(7) (1994) p.6141.

(河村 雄行, 佐久間 博)

