遷臨界域の水の分子動力学的研究*

(微視的構造の検討)

小原 拓^{*1}, 相原 利雄^{*1}, 小竹 進^{*2}

Molecular Dynamics Study of Water in Trans-Critical Region

(Analysis of Microscopic Structure)

Taku Ohara, Toshio Aihara and Susumu Kotake

A molecular dynamics (MD) study was performed on water in wide ranges of temperatures and densities. The vapor-liquid coexistence region and near-critical region are intensively studied. By applying the Carravetta-Clementi (CC) potential model for the intermolecular potential function, the pressure and enthalpy responses to temperature and density were obtained. Microscopic information on the molecular structure and behavior, including the velocity auto-correlation and the formation of dimers and clusters, is also presented.

Key Words: Molecular Dynamics, Water, Dimer, Cluster, Critical Point, Super-Critical

1. 緒 言

流体は、その温度・圧力に応じて、気ないし液相あるいは気液共存とさまざまな状態を示し、また、その臨界点を越える温度、圧力においては、気相・液相の区別が消失して、両者の中間の密度を持つ状態を示す。臨界点の近傍においては、定圧比熱が非常に大きい値をとるなど、物性値の大きな変化が見られ、超臨界圧領域でも、擬臨界点近傍において類似の現象が見られる。

さまざまな状態における流体の構造やその変化の過程は、まだ明らかになっていないことが多く、特に、臨界点の近傍および超臨界域について、流体の微視的構造はこれまでほとんどわかっていない。

こうした分子構造の解析には、個々の分子の運動を運動方程式により解析する分子動力学(MD)の手法が有効である。Kataoka⁽¹⁾は水についてCarravetta-Clementiのポテンシャル⁽²⁾(以下CCポテンシャルと略記)を用いて状態方程式を求めており、この計算結

果に基づいて臨界点を決定している。また、Belonoshko-Saxena⁽³⁾やCummingら⁽⁴⁾は、超臨界状態の水の動径分布関数を示している。しかし、気液共存域から臨界点近傍を経て超臨界域に至る変化の過程やこれらの領域におけるクラスタ生成などの微視的構造は、まだ明らかになっていない。

本研究は、こうした問題について、広範な温度・密度領域の流体に対する分子動力学の計算により、その微視的構造および分子あるいはクラスタの挙動などを解析しようとするものである。計算対象の流体には、分子間ポテンシャルについて優れた研究・提案がなされていることと、工業的に重要な物質であることにより、水を選んだ。

2. 主 な 記 号

F : 分子の質量中心に働く力

I : 分子の慣性主軸周りの慣性モーメント

L : 角運動量

N : トルク

N_m : 総分子数

T : 温度

V : 基本計算セルの体積

a, b : CCポテンシャルのパラメータ

* 平成4年9月30日 第70期全国大会講演会において講演、原稿受付 平成4年9月18日。

^{*1} 正員、東北大学流体科学研究所(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)。

^{*2} 正員、東京大学工学部(〒113 東京都文京区本郷7-3-1)。

- h : エンタルピー
 k : Boltzmann 定数
 m : 分子の質量
 p : 圧力
 q : CC ポテンシャルの電荷パラメータ
 $\mathbf{r}$: 分子の質量中心の座標
 r : 原子・電荷間距離
 t : 時間
 v : 原子の並進速度
 ω : 分子の慣性主軸周りの角速度
 ϕ : 分子間ポテンシャル
 ρ : 密度
 $\langle \rangle$: 平均を表す

3. 数 値 計 算 方 法

本研究で用いた分子動力学法の計算手法の概略を以下に示す。水分子の分子内振動を無視し、H-O-H の結合角および原子間距離が変化しないものとして、分子の並進・回転運動についての運動方程式は以下のようになる。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}, \quad \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{N} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{L}$, $\mathbf{N}$ はそれぞれ絶対座標系の各軸に平行で分子の質量中心を通る各軸周りの角運動量およびトルクである。また、分子の質量中心に原点を持ち、その軸が分子の慣性主軸と一致する座標系において、その角運動量 $\tilde{\mathbf{L}}$ は以下の式で表される。

$$\tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{L}$ と $\tilde{\mathbf{L}}$ とは適当な回転移動により相互に求められる。 $\boldsymbol{\omega}$ の積分により分子の回転角を求める際には、回転角の表示にオイラー角を用いず、四元数を用いる方法によった。

分子に働く力およびモーメントは、ポテンシャルのこう配により求められる。ポテンシャルは、2 対の分子間のポテンシャルをすべての分子対について重ね合わせることで求めた。水の分子間ポテンシャルに関しては、さまざまな経験的・非経験的モデルが提案されているが、ここでは、比較的新しい非経験的モデルの一つである CC ポテンシャル⁽²⁾を用いた。この分子間ポテンシャルの詳細は、付録に示した。

実際の計算にあたっては、付録に示した式(4)を用いて分子間のポテンシャルを計算し、それらの和を用いて内部エネルギーなどを算出する。また、式(4)を微分して得られる式を用いて各原子間に働く力を求め、これから各分子に働く力 $\mathbf{F}$ およびモーメント $\mathbf{N}$ を算出する。式(4)の各項のうちクーロン力によるも

の以外の項は、原子間距離の増加に対して速やかに減衰するため、後述の基本セルの一辺の 1/2 の長さを切断距離とし、これ以上の距離にある分子からの寄与を無視した。クーロン力による項に関しては、Ewald の方法⁽⁶⁾を用いて積算した。

基本セルとして立方体を考え、これに周期境界条件を与えた。基本セル中の分子の個数 N_m は本報のすべての計算において 256 個である。計算の初期値として、分子の位置および回転角をランダムに与え、また、並進速度および回転速度には Maxwell 分布が得られるような正規乱数を与えた。計算開始後 2×10^4 ステップを系の緩和にあて、その後の 4×10^4 ステップを計算結果とした。時間刻みは主に分子の回転速度から制限されるが、本計算では 2.5×10^{-16} s とした。すべての計算は、東北大学流体科学研究所の Cray YMP 8/4128 を用いて行ったが、計算に必要な時間は 1×10^4 ステップあたり単独 CPU 換算で約 1 h であった。

計算条件として、温度および密度を与える。今回示した計算結果の大半は NVT アンサンブルによるものであり、一部に NVE アンサンブルによる結果を含む。NVT アンサンブルは、分子の並進・回転の各運動エネルギーの和を、各計算ステップにおいて計算条件の温度に応じた一定値にスケールリングすることにより得た。圧力、エンタルピーなどは、計算によって得られた 4×10^4 ステップの平均値として算出される。個別の分子の運動については、 4×10^4 ステップのうち 20 ステップ (5 fs) 間隔で 2×10^3 個の記録が残されており、後に示すダイマークラスタ形成などの結果は、この 2×10^3 個のデータによるものである。

図 1 圧力の温度依存性

4. 数値計算結果

密度 ρ を 200, 380, 430, 440, 700 kg/m³ の各一定値として、温度 T を 300~850 K の範囲で変化させて得た圧力 p を図 1 に、 T を 500, 625, 650, 800 K の各一定値として、 ρ を 100~800 kg/m³ の範囲で変化させて得た p を図 2 に示す。これらの結果は、NVE アンサンブルによる $\rho=380$ kg/m³ のものを除いて、NVT アンサンブルによるものである。

CC ポテンシャルによる水の臨界点は、Kataoka⁽¹⁾ および著者ら⁽⁷⁾ の結果から、大略 $600 \leq T \leq 650$ K, $320 \leq \rho \leq 400$ kg/m³ の範囲にあると考えられ、今回の計算範囲は気液共存域の大半と臨界点の近傍および超臨界域を含んでいる。

圧力はビリアル定理⁽⁶⁾ により求めた。すなわち、

$$pV = NkT + \frac{1}{3} \sum \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \quad (3)$$

である。ここで $\sum$ は、 N_m 個の全分子についての和を表す。得られた圧力は、実在の水の物性値や Kataoka⁽¹⁾ の結果と比較して大きい値を示している。例えば実在の水が臨界点 ($T=647$ K, $\rho=315$ kg/m³) において $p=22$ MPa⁽⁸⁾ であり Kataoka⁽¹⁾ の結果もこれにほぼ等しいのに対して、本計算結果では約 100 MPa となっている。図 2 中の $T=650$ K および $T=625$ K の場合には、 $350 \leq \rho \leq 410$ kg/m³ で圧力のばらつきが大きくなり、また、 $420 \leq \rho \leq 460$ kg/m³ には p - ρ 線の変曲点あるいは不連続点が観察される。これらは臨界点近傍の現象であると考えられるが、一方、 $T=500$ K の p - ρ 線においては、 p は ρ の増加にともないばらつきを示しながらも増加の傾向を示し、圧力が

一定となる気液共存域の特徴が明りようには観察されない。

計算の結果得られたエンタルピー h を図 3 に示す。図 3 中に示した実線は、実在の水に対するものである。ここでは、熱物性値プログラムパッケージ⁽⁸⁾ を用いて $\rho=430$ kg/m³ に対する三重点基準の比エンタルピーを求め、 $T=300$ K において MD 計算結果と一致するように基準点を移動した。したがって、図 3 の h - T 線のこう配が与える定圧比熱のみが比較の対象であるが、計算結果と実在の水の物性値はおおむね良い一致を示している。

温度の変化に対応した分子の並進速度の自己相関関数の変化を図 4 に示す。 $\rho=380$ kg/m³ であるが、他の密度の場合もほぼ同様の变化を示す。低温度において見られた振動的な挙動が、温度上昇とともに消滅す

図 3 エンタルピーの温度依存性

図 2 圧力の密度依存性

図 4 並進速度の自己相関関数

る。また、自己相関関数とグラフの縦横軸で囲まれた面積は、自己拡散係数の値に直接関係するが、温度の増加とともに増大する様子が観察される。

分子運動計算結果の目視観察によれば、気体と液体の中間的な密度を与えた場合、低温では分子が空間の一部分に凝集して高密度に存在し、高温の条件になるにつれて空間内で分散し均一化する。この様子は、後に図10に示すクラスタのサイズの変化にも現れているが、低温における分子の凝集は、一種の微視的な気液分離ともいえるものである。こうした現象により、図4の自己相関係数やここには示さないが動径分布関数に、低温において液体的傾向が、また、高温において気体的傾向が見られることが説明される。

本研究においては、以下の手順でクラスタ解析を行った。すなわち、

(1) すべての分子-分子の組合せについて分子間距離を調べ、一定距離以下に近接しているものをダイマ(S)とする。この距離のしきい値は、3~4 Åの距離を保ちながら振動しているダイマが多いことから、4 Åとした。

(2) ダイマ(S)の多くは、単におおのの運動の過程ですれ違ふのみのものである。このため、一定時間以上ダイマ関係が持続したものをダイマ(L)とする。この持続時間のしきい値は、今回は1 psとした。

(3) 各時刻において、ダイマ(L)の関係にある分子の集合をクラスタと認定する。本来クラスタは一定時間その構造が持続するもののみを対象にすべきであるが、今回は構成要素のダイマに持続時間を要求することでこれにかえた。

ダイマ(S)の個数に及ぼす温度の影響を図5に示

図5 ダイマ(S)の個数の温度依存性

図7 ダイマ(L)の個数の温度依存性

図6 ダイマ(S)の平均寿命の温度依存性

図8 ダイマ(S)の個数の密度依存性

す。縦軸は各ダイマ(S)の寿命を積算したもので、各時刻において存在するダイマ(S)の個数の平均値を表す。各ダイマ(S)の平均寿命は図6に示すように高温条件下ほど短くなり、この結果、図5のダイマ(S)の個数も減少する。 $\rho=700 \text{ kg/m}^3$ の場合のみは温度の影響が見られないが、これは温度上昇に伴って分子衝突の機会が増加し、寿命の短いダイマが多数出現するため、図7に示すダイマ(L)の存在個数では、 $\rho=700 \text{ kg/m}^3$ の場合も温度上昇とともに減少傾向を示す。このダイマ(L)の存在個数は、 $T \sim 350 \text{ K}$ にピークを持ちこれ以下の温度では減少しているが、これはダイマ(L)の生成個数が $T < 400 \text{ K}$ で減少するため、ここには示さないが、各ダイマ(L)の平均寿命はこれらの領域を含めて温度上昇とともに単調減少する。

次に、ダイマ(S)の個数に及ぼす密度の影響を図8に示す。密度の増加に伴って単調な増加が見られるが、個々のダイマ(S)の平均寿命は、図9に示すように、 $\rho < 700 \text{ kg/m}^3$ の領域では密度の増加に伴って減少傾向を示しており、これを上回るダイマ生成速度の増加があることがわかる。

各時刻において定義したクラスタについて、これを構成する分子数の平均値を総分子数 N_m で無次元化したものを図10に示す。さきに述べたように、低温では凝集して大きなサイズのクラスタを形成していた分子が、温度上昇に伴って分散するようになり、臨界温度付近でこの変化の過程が終了する様子が観察される。

気液共存域における気液分離状態の解析に関して、動径分布関数のゆらぎを用いる手法を Hoheisel⁽⁹⁾ らが提案している。本研究で用いたクラスタ解析は、さらに直接的な方法として、微視的な気液分離状態の把

図9 ダイマ(S)の平均寿命の密度依存性

握に有効であると考えられる。

5. 結 論

CC ポテンシャルによる水について、分子動力学計算を臨界点近傍を中心に広範な温度・密度領域に対して行い、圧力およびエンタルピーの変化ならびにダイマ・クラスタ生成など微視的構造の変化について解析した。この結果、低温においては大きなサイズのクラスタ構造が観察され、これにより動径分布関数、速度の自己相関関数などは気体と液体の中間的な密度においても液体的な傾向を示すこと、温度上昇とともにこれらの構造は微細化し、臨界点近傍までに空間的でほぼ一様な分散状態になる結果、構造的な特性は気体に類似のものとなることが明らかとなった。また、これらのクラスタ生成に影響を及ぼすダイマの挙動について解析を行い、その生成速度、寿命などについて温度・密度の影響を明らかにした。

本研究は、平成3, 4年度文部省科学研究費補助金[重点領域研究(2), No. 04203206]により補助を受けた研究の一部である。また、数値計算の実行に際しては、東北大学流体科学研究所スーパーコンピュータセン

図10 平均クラスタサイズの温度依存性

図11 CC ポテンシャル

の助力を得た。ここに記して関係各位に謝意を表する。

付 録

CC ポテンシャルを以下に示す。すなわち、水分子として図 11 のような剛体分子を考え、電荷 q を二つの水素分子の位置に、 $-2q$ を $\angle\text{HOH}$ を 2 等分する方向に配置する。このときポテンシャル ϕ は以下のように表される。ここで、 r は各原子または電荷間の距離である。例えば、 r_{12} は、図 11 中の原子 1 と原子 2 との間の距離を示す。

$$\begin{aligned}\phi_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = & q^2 \left(\frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} \right) + \frac{4q^2}{r_{78}} \\ & - 2q^2 \left(\frac{1}{r_{18}} + \frac{1}{r_{28}} + \frac{1}{r_{37}} + \frac{1}{r_{47}} \right) \\ & + a_1 \exp(-b_1 r_{56}) \\ & + a_2 [\exp(-b_2 r_{13}) + \exp(-b_2 r_{14}) \\ & + \exp(-b_2 r_{23}) + \exp(-b_2 r_{24})] \\ & + a_3 [\exp(-b_3 r_{16}) + \exp(-b_3 r_{26}) \\ & + \exp(-b_3 r_{35}) + \exp(-b_3 r_{45})] \\ & - a_4 [\exp(-b_4 r_{16}) + \exp(-b_4 r_{26}) \\ & + \exp(-b_4 r_{35}) + \exp(-b_4 r_{45})] \quad \dots\dots\dots (4)\end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned}q^2 &= 0.998\,565 \times 10^{-28} \text{ [J} \cdot \text{m]} \\ a_1 &= 3\,157.08 \times 10^{-18} \text{ [J]} \\ a_2 &= 24.873\,2 \times 10^{-18} \text{ [J]} \\ a_3 &= 14.694\,0 \times 10^{-18} \text{ [J]} \\ a_4 &= 3.181\,40 \times 10^{-18} \text{ [J]}\end{aligned}$$

$$b_1 = 4.755\,5 \times 10^{10} \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

$$b_2 = 3.844\,6 \times 10^{10} \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

$$b_3 = 3.176\,3 \times 10^{10} \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

$$b_4 = 2.480\,6 \times 10^{10} \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

$\dots\dots\dots (5)$

である。

文 献

- (1) Kataoka, Y., Studies of Liquid Water by Computer Simulations. V. Equation of State of Fluid Water with Carravetta-Clementi Potential, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987), 589.
- (2) Carravetta, V. and Clementi, E., Water-Water Interaction Potential: An Approximation of the Electron Correlation Contribution by a Function of the SCF Density Matrix, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984), 2646.
- (3) Belonoshko, A. and Saxena, S.K., A Molecular Dynamics Study of the Pressure-Temperature Properties of Super-Critical Fluids: I. H_2O , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55** (1991), 381.
- (4) Cummings, P. T., ほか 4 名, Simulation of Supercritical Water and of Supercritical Aqueous Solutions, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991), 5606.
- (5) 例えば, Allen, M.P. and Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*, (1989), 156, Clarendon Press, Oxford.
- (6) 例えば, 小竹, 分子熱流体, (1990), 68, 丸善.
- (7) 小原・相原・小竹, 臨界点近傍の水の分子動力学的研究, 第 29 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1992), 881.
- (8) プロパス・グループ, PROPATH: 熱物性値プログラム・パッケージ, 第 5.1 版, (1988).
- (9) Hoheisel, C., Direct Indication of the Liquid-Gas Region in Lennard-Jones Systems by Conventional Molecular Dynamics Calculation, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 2690.