水のクラスタ構造の分子動力学的研究* (クラスタサイズおよびその確率分布の温度・密度依存性)

小 原 拓^{*1}, 相 原 利 雄^{*1}

Molecular Dynamics Study on Cluster Structure of Water (Dependence of Cluster Size and Its Probability Distribution on Temperature and Density)

Taku OHARA and Toshio AIHARA

A molecular dynamics (MD) study was performed on water over a wide range of temperature and density. The vapor-liquid coexistence region and near-critical region were intensively studied. The Carravetta-Clementi (CC) potential function was applied, and simulation for a system of 256 molecules was performed for 97 state points. Dependence of cluster size and its probability distribution on temperature and density were analyzed in detail.

Key Words: Molecular Dynamics, Water, Molecular Cluster, Dimer, Critical Point, Supercritical Fluid

1. 結 言

流体は、その温度、密度および圧力に応じて、さまざまな状態を示す。すなわち、三重点以上臨界点以下の温度においては、高密度の液体と低密度の気体が単独または共存して存在し、その中間の密度をとる単一流体は存在しない。これに対して、臨界点以上の温度においては、気相・液相の区別はもはや存在せず、その中間の密度を示す単一相となる。このような超臨界域にあっても、臨界点の極近傍の流体は、気液共存域の流体と同様に微少な圧力変化に対して大きな密度変化を示し、同時に定圧比熱等の熱物性値も大きく変化する。また、臨界点を超える温度においても、密度の高い超臨界圧流体や密度の低い気体は、何らかの形で気液共存域の気体(蒸気)および液体と類似の性質を示すことが期待される。

単一相としての液体の構造や液体中の分子の挙動に関しては、液体論⁽¹⁾の分野において、統計力学的解析およびさまざまな実験により、詳細な知見が得られて

いる。しかし、気液共存域や臨界点近傍などさまざまな相・状態における流体のダイマ・クラスタ構造やその変化の過程は、超急速非定常伝熱やマイクロスケールの凝縮・蒸発など極限状態の伝熱現象に関して重要であるにもかかわらず、いまだ明らかになっていないことが多い。著者らは、分子動力学(MD)を用いた大規模数値解析により、こうした流体の微視的構造やダイマ・クラスタ形成など流体分子の挙動を解析してきた。既報⁽²⁾においては、計算対象の流体に水を選択し、Carravetta-Clementiのポテンシャル⁽³⁾(CCポテンシャル)を用いた分子動力学計算を行い、圧力およびエンタルピーの温度・密度依存性を求めた。また、ダイマの平均寿命、分子クラスタの平均サイズの温度または密度依存性等に関して、その基本的な傾向を示した。本報は、この解析をさらに進め、ダイマおよびクラスタの挙動およびその温度・密度依存性に関して詳細な検討を加えることにより、水の微視的構造を明らかにするものである。

2. 数値計算方法

本報で用いた分子動力学計算手法は既報⁽²⁾と同様である。すなわち、立方体の基本セル中におかれた256個の水分子を計算対象として、これに周期境界条件を

* 平成5年5月28日 第30回日本伝熱シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成5年6月28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)。

与えた。水分子の分子間ポテンシャルに CC ポテンシャル⁽³⁾を用い、各分子に働く力およびモーメントを求めることにより、各分子の運動を逐次計算した。今回示したすべての計算結果は、計算条件として温度および密度を与えて得られた NVT アンサンブルによる。計算開始後 2×10^4 ステップを系の緩和に用い、その後の 4×10^4 ステップを解析の対象とした。時間刻み Δt は 2.5×10^{-16} s である。個々の分子の運動については、20 ステップ (5 fs) 間隔で 2×10^3 個の記録が残されており、以下に示すすべての解析結果は、この 2×10^3 個のデータによるものである。

すべての計算には、東北大学流体科学研究所の Cray YMP 8/8128 を用いた。

3. 数値計算結果

本報において解析を行った 97 点の温度・密度条件は、密度 ρ を 200, 300, 380, 430, 550, 700 kg/m³ の各一定値として、温度 T を 300~850 K の範囲で変化させたものおよび T を 400, 500, 600, 650, 800 K の各一定値として、 ρ を 100~800 kg/m³ の範囲で変化させたものであり、これらのうち 54 条件は、前報⁽²⁾において解析を行ったものと同一である。Kataoka⁽⁴⁾は CC ポテンシャルによる 216 個の水分子系を用いて分子動力学計算を行い、347 点の温度・密度条件に対する計算結果からこの系の臨界点を 290 kg/m³, 603 K と決定している。また、実在の水の臨界点⁽⁵⁾は 315.46 kg/m³, 647.30 K であり、今回解析に用いた温度・密度条件は、気液共存域の大部分と臨界点近傍および超臨界域を含んでいる。

酸素原子-酸素原子の動径分布関数 $g_{OO}(r)$ について、計算結果を図 1, 2 に示す。ここで r は二つの分子それぞれに含まれる酸素原子間の距離である。酸素原子は水分子の重心から 0.066 Å とごく近接しているから、 $g_{OO}(r)$ は水分子の重心の動径分布とほぼ等しい。図 1 は温度 $T=600$ K で密度 $\rho=100, 300, 800$ kg/m³ の各条件に対するものであり、それぞれ気体、臨界点近傍の流体、およびほぼ臨界温度における超臨界圧流体に対応する。どの密度においても、 $2.89 < r < 2.91$ Å のほぼ同じ位置に $g_{OO}(r)$ のピークが認められる。ピーク値は密度 ρ の増加とともに減少するが、 $g_{OO}(r)$ は平均数密度で無次元化されているから、実際に酸素原子に近接して配位する酸素原子数は ρ の増加とともに増加する。図 2 は $\rho=300$ kg/m³ で $T=300, 600, 850$ K の各条件に対するものであり、それぞれほぼ臨界密度における気液共存域、臨界点近傍および超臨界域の流体に対応する。 $g_{OO}(r)$ の第 1 ピークを与える酸素原子

間距離 r は、 T に依存せず図 1 と同様の位置にあるが、そのピーク値は温度の増加とともに減少する。既報⁽²⁾において述べたように、気体と液体の中間的な密度にあつては、低温では分子が空間の一部に凝集して高密度に存在し、高温では空間内で分散して均一化するため、分子の並進速度の自己相関関数は、低温において液体の特徴である振動的挙動を、また、高温においてははなめらかに減衰して気体的傾向を示す。図 2 においても、 $T=300$ K では第 1 ピークより大きい r において第 2, 第 3 ピークが明りように認められ、水分子の配列に液体特有の短距離秩序構造が存在することを示している。 $g_{OO}(r)$ の値が図 2 に示した r の全域で 1 より大きく、振動的な挙動が減衰した $r > 9$ Å においても r の増加とともに単調減少するのも、分子が計算セル内で均一に存在せず一部に凝集しているためである。これに対して、臨界点近傍および超臨界域の $T=600$ K および $T=850$ K では、液体的な構造はほぼ消滅し、気体の場合に類似した動径分布関数となる。

図 1 動径分布関数 $g_{OO}(r)$ ($T=600$ K)

図 2 動径分布関数 $g_{OO}(r)$ ($\rho=300$ kg/m³)

$T=300\text{ K}$ における $g_{\text{OO}}(r)$ の第2ピークは $r=4.7\text{ Å}$ に存在するが、 $T=600\text{ K}$ においてわずかに認められる $g_{\text{OO}}(r)$ の第2ピークは $r\sim 5.5\text{ Å}$ に移動している。Guissani-Guillot が SPCE ポテンシャルを用いて行った液体状態の水の分子動力学計算結果⁽⁶⁾ では、 $T=373\text{ K}$ において $r=4.5\text{ Å}$ に存在した $g_{\text{OO}}(r)$ の第2ピークが、 $T=473\text{ K}$ においては $r=5.5\text{ Å}$ に移動する。本解析の結果はこれとほぼ一致するものであるが、Guissani-Guillot の結果において $T>473\text{ K}$ では第2ピーク位置の変化が見られないのに対して、本解析結果では計算条件の全温度領域で温度変化に伴う第2ピークのシフトが観察される。

CC ポテンシャルによる水分子系が与える動径分布関数については、X 線回折の測定により求められる結果との比較を Carravetta-Clementi⁽⁹⁾ が行っており、ほぼ良好な一致を見ている。これは常温、常圧の液体水に対するものであるが、本報が対象とする高温の気液共存域、臨界点近傍ならびに超臨界域については、適当な動径分布関数の測定結果は知見せず、比較を行うことはできなかった。

計算の結果得られた各時刻における各分子の空間位置データから、以下の手順でダイマおよびクラスタに関する解析を行った。すなわち、

(1) 各時刻におけるすべての分子-分子の組合せについて分子の重心間距離を求め、一定距離以下に近接している分子対をすべてダイマ(S)とする。この距離のしきい値として、多くのダイマが 4 Å 以下に距離を保ちながら振動しており、また、図1, 2に示した動径分布関数においても、 $r<4\text{ Å}$ で第1ピークを終了していることから、この 4 Å を用いた。

(2) ダイマ(S)の寿命の確率分布については後に図9および図10に一例を示すが、これには個々の分子の運動の過程で単にすれ違うだけのものも含まれている。それらを分離する目的で、ダイマ(S)のうち、一定時間以上ダイマ関係が持続したものを特に長寿命ダイマとして区別する。この持続時間のしきい値については、今回は 0.5 ps 以上の寿命をもつダイマをダイマ(M)、 1 ps 以上の寿命をもつものをダイマ(L)とした。

(3) 各時刻について、ダイマ関係にある分子のつながりを解析し、その集合をクラスタと認定する。クラスタ構造について時間的持続性を考慮するために、既報⁽²⁾と同様にクラスタの構成要素であるダイマに寿命を要求することとする。すなわち、クラスタ解析に用いるダイマの定義として上に述べた3種類を用いるが、ここではこれらのクラスタを、ダイマの定義に対応してクラスタ(S)、クラスタ(M)、クラスタ(L)

とする。

ダイマ(S)の個数および平均寿命に及ぼす温度の影響を、既報⁽²⁾のものを含めて図3, 4に示す。図3の縦軸はすべてのダイマ(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)の個数の平均値に対応する。ダイマ(S)の寿命の確率分布は後に示すが、温度上昇とともに分子運動が激しくなり、ダイマの解離の可能性が増大することにより、 $\tau>1\text{ ps}$ 以上の長寿命ダイマの出現頻度が小さくなるため、ダイマ(S)の平均寿命はどの密度条件においても減少する。この平均寿命の減少の結果、図3に示すダイマ(S)の個数も温度上昇とともに減少傾向を示すが、高密度条件にあつては、温度上昇とともに分子衝突の機会が増大し、寿命の短いダイマが多数出現するために、ダイマ(S)の個数に及ぼす温度上昇の影響は小さくなる。

クラスタ(S)、クラスタ(M)およびクラスタ(L)について、これを構成する分子数の平均値の温度依存性を図5(a)~(c)に示す。構成分子数は分子動力学計

図3 ダイマ(S)の個数の温度依存性

図4 ダイマ(S)の平均寿命の温度依存性

図5 クラスタの平均サイズの温度依存性

図6 ダイマ(S)の個数の密度依存性

図7 ダイマ(S)の平均寿命の密度依存性

算に用いた総分子数で無次元化されている。図5(a)はクラスタ(S)のサイズを示したものであるが、この場合はクラスタを構成するダイマの条件として寿命が要求されないため、図3に示したダイマ(S)の個数の影響を強く受け、高密度条件の場合を除いてクラスタサイズは温度の上昇とともに減少する。高密度条件に対するクラスタ(S)は、高い温度においても大きなサイズを維持しているが、これはおもに寿命の短いダイマによって構成されているから、ダイマに寿命を要求するクラスタ(M)、クラスタ(L)については、そのサイズは温度上昇とともに小さくなる。特に、図5(c)に示すクラスタ(L)については、低温度において大きな値を示していたそのサイズが温度上昇とともに小さくなり、臨界温度近傍に達するとクラスタ構造がほぼ消滅する傾向が認められ、この傾向は密度にほとんど依存しない。

ダイマ(S)の個数および平均寿命に及ぼす密度の影響を、図6, 7に示す。図6に示すダイマ(S)の個数は、密度の増加とともに増加するが、図7のダイマ(S)の

平均寿命については、逆に密度の増加に対して漸減する傾向が認められる。また、クラスタ(S)、クラスタ(M)およびクラスタ(L)のサイズに及ぼす密度の影響を図8(a)~(c)に示す。図8(a)に示すクラスタ(S)のサイズについては、低密度において小さい値を示しているが、密度の増加とともに急激に増加して臨界密度付近でほぼ1に飽和する。図6に示したダイマ(S)の個数と同様に、温度条件の影響は小さい。図4および図7からわかるように、ダイマの寿命は強い温度依存性を示すから、図8(b)に示したクラスタ(M)においては、温度条件による差異が大きくなる。また、図8(c)に示したクラスタ(L)においては、低温度条件を除いてクラスタサイズは非常に小さい。

低温度条件においてクラスタのサイズが大きな値を示すのは、微視的な気液共存状態に対応するものであると考えられる。Hoheisel⁽⁷⁾は、Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルによる気液共存域の流体について、各原子から一定値以下の距離にある原子の数を調べ、その頻度分布の不均一性に注目することにより、気液共

図 8 クラスタの平均サイズの密度依存性

図 9 ダイマ(S)の寿命の確率分布($\rho = 430 \text{ kg/m}^3$) 図 10 ダイマ(S)の寿命の確率分布($T = 650 \text{ K}$)

存域で凝集して存在していた流体原子が臨界点近傍への温度上昇に伴って分散し均一化する現象を示している。この手法はダイマの寿命を考慮していないにもかかわらず、その結果は図5(c)に示したクラスタ(L)の温度依存性と同様の傾向を示しており、密度条件の違いによる影響は小さい。Hoheiselの解析手法の適用を本報の計算結果に対しても試みたが、ばらつきが大きく有意な結果は得られなかった。これに対して、256個の水分子系にSPCEポテンシャル⁽⁸⁾を適用して解析を行ったGuissani-Guillot⁽⁶⁾は、気液共存域に対応する温度・密度条件においても、気液の相分離を認めていない。これらの研究に見られるように、気液共存

図 11 ダイマ(S)の寿命確率分布のピーク存在領域

図 12 クラスタ(L)のサイズの確率分布($\rho=430 \text{ kg/m}^3$) 図 13 クラスタ(L)のサイズの確率分布($T=650 \text{ K}$)

域における気液相の分離状態に関しては解析方法および用いた分子間ポテンシャルによって結果の差異が大きく、この点は本研究の今後の課題である。

ダイマ(S)の寿命 τ の確率分布の例を、図 9 および図 10 に示す。図 9, 10 の縦軸は寿命 τ のダイマ(S)が出現する頻度 $P(\tau)$ であって、総計が 1 となるよう正規化されている。図 9 は $\rho=430 \text{ kg/m}^3$ における各温度条件について示したものであるが、 $T=400 \text{ K}$ で $0.05 \leq \tau < 0.1 \text{ ps}$ に第 1 ピークが認められ、このピーク位置は温度の影響を受けない。 $T \geq 500 \text{ K}$ では $0.2 \leq \tau < 0.25 \text{ ps}$ に第 2 ピークが出現し、その値は温度上昇とともに増大する。最終的に、 $T=850 \text{ K}$ では第 1 ピー

クは消失している。 $T=650 \text{ K}$ における各密度条件について示した図 10 では、高密度条件においては第 1 ピークが、低密度条件においては第 2 ピークが、それぞれ卓越している。これらピークの出現・消失などダイマ寿命の確率分布は、温度・密度条件により大きく異なる。図 11 はこれをまとめたもので、低温度・高密度の条件で第 1 ピークが、高温度・低密度の条件で第 2 ピークが出現することを示している。

クラスタ(L)の構成分子数の確率分布の例を、図 12 および図 13 に示す。図 12, 13 の縦軸は n 個の分子で構成されるクラスタ(L)が出現する頻度 $P(n)$ と n との積であって、総計が 1 となるよう正規化したもので

図 14 クラスタ(L)のサイズ確率分布のピーク存在領域

図 15 クラスタ(S)のサイズ確率分布のピーク存在領域

ある。図 12 は $\rho=430 \text{ kg/m}^3$ における各温度条件について示したものであるが、 $T=400 \text{ K}$ の場合には最小サイズに小さな第 1 ピークが、また、最大サイズに第 2 ピークがそれぞれ現れ、ダイマ、トリマ等の小さなクラスタと非常に大きなクラスタが共存していることを示している。温度上昇とともに、最大サイズにあった第 2 ピークは次第に小さいサイズに移動し、最小サイズにある第 1 ピークの値は増大する。 $T=650 \text{ K}$ においては、第 2 ピークは消失している。これらの変化は、低温度条件における気液共存状態から、温度上昇による気液共存線への接近に伴って、均一な単一相へと変化するのに対応しているものと考えられる。 $T=650 \text{ K}$ における各密度条件について示した図 13 では、 $\rho=400 \text{ kg/m}^3$ では第 1 ピークのみが観察されるが、密度上昇とともに第 2 ピークが出現し、その位置は大きなサイズに移動してゆく。図 14 はこれらの様子をまとめたもので、ほぼ 300 K 以下の低温度条件を除いて第 1 ピークが現れ、また、第 2 ピークは高密度・低温度の条件で出現することがわかる。クラスタ(S)についての確率分布はここには示さないが、第 1・第 2 ピークの出現領域を図 15 に示す。一部の低温度条件を除いて、低密度において第 1 ピークが出現し、また、ごく一部の高温かつ低密度の条件を除いて第 2 ピークが現れることがわかる。

4. 結 論

気液共存域、臨界点近傍および超臨界域を含む広い温度・密度範囲の水に対して、CC ポテンシャルを用いて分子動力学計算を行い、温度・密度条件による分子クラスタ構造の変化を中心に解析を行った。ダイマ関係にある分子のつながりとしてクラスタを定義した

が、ダイマとして、寿命を考慮せず一定値以下の間隔にある分子対すべてを対象とした場合のクラスタ(S)、 0.5 ps 以上の寿命をもつもののみを対象にしたクラスタ(M)、および 1 ps 以上の寿命をもつもののみを対象にした場合のクラスタ(L)を用い、これらのクラスタの平均サイズの温度および密度依存性を調べた。この結果、気液共存域および超臨界域等における水の微視的構造に関して以下の点が明らかとなった。

(1) クラスタ(S)のサイズは、温度依存性に関してはその密度条件によりさまざまな結果を示したが、密度依存性に関しては温度条件の影響は小さい。すなわち、さまざまな温度条件に対してほぼ同様な結果が得られ、高密度条件では大きく、低密度条件では小さい値を示した。

(2) これに対して、クラスタ(L)のサイズは、密度依存性に関しては温度条件によりばらつきを示したが、温度依存性についてはその密度条件によらず、低温度において大きく、高温において小さい値を示した。

(3) これらをまとめると、図 5(c)、8(a)等の結果から、流体のクラスタ構造に関して大略以下の結論が得られる。すなわち、低温の気液共存域では、寿命の比較的長いダイマにより安定したクラスタ構造が形成される。このクラスタの大きさは温度上昇とともに小さくなり、密度によらず臨界温度近傍でほぼ消失する。しかし、長寿命ダイマによるクラスタ構造が消失した臨界点を超える高温においても、密度の大きい超臨界圧領域では、寿命の小さいダイマによりサイズの大きなクラスタ構造が形成されており、この点では亜臨界圧における液体と同様の特徴を示している。

次に、ダイマの寿命およびクラスタのサイズの確率

分布を解析し、それぞれ特徴的な二つのピークが存在することを示した。特にクラスタ(L)とクラスタ(S)のサイズの確率分布については、そのピークの存在する温度・密度領域は異なっており、クラスタ(S)の場合は密度に大きな影響を受け、クラスタ(L)の場合は温度の影響が強い。これらの温度・密度依存性の違いは、クラスタサイズの平均値について示した図5(c), 8(a)などでも同様であるが、ダイマの寿命を考慮したクラスタ(L)の挙動が強い温度依存性を示すのは、図4, 7に示すようにダイマの寿命が大きな温度依存性を示すためである。

本研究に際し、懇切なご教示をいただいた東京大学小竹進教授に厚くお礼申し上げます。また本研究は、平成3年度、4年度の文部省科学研究費補助金[重点領域研究(2), No. 04203206, 奨励研究(A), No. 05855028]により補助を受けた研究の一部である。数値計算に際しては、東北大学流体科学研究所スーパーコンピューターセンターの助力を得た。ここに記して関係各位に謝意を表する。

文 献

- (1) 例えば, Eisenberg, D. and Kauzmann, W. (関・松尾訳), 水の構造と物性, (1975), みすず書房, Hansen, J. P. and McDonald, I. R., *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed., (1986), Academic Press, London.
- (2) 小原・相原・小竹, 遷臨界域の水の分子動力学的研究, 機論, **59**-561, B(1993), 1658.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 日本機械学会, 伝熱工学資料, 改訂第4版, (1986), 312.
- (6) Guissani, Y. and Guillot, B., A Computer Simulation Study of the Liquid-Vapor Coexistence Curve of Water, *J. Chem. Phys.*, **98**(1993), 8221.
- (7) Hoheisel, C., Direct Indication of the Liquid-Gas Region in Lennard-Jones Systems by Conventional Molecular Dynamics Calculation, *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 2690.
- (8) Berendsen, J. R., ほか2名, *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 6269.