水の水素結合に関する分子動力学的研究*

(第1報, 結合数および寿命の温度・密度依存性)

小 原 拓^{*1}, 相 原 利 雄^{*1}

Molecular Dynamics Study on Hydrogen Bond in Water (1st Report, Dependence of Number and Lifetime on Temperature and Density)

Taku OHARA and Toshio AIHARA

A molecular dynamics study has been performed for water over wide ranges of temperature and density. The Carravetta-Clementi intermolecular potential model was applied for a system of 256 molecules. The liquid-vapor coexistence, near-critical and supercritical regions, and the region of compressed liquid having high density were extensively studied. The behavior of hydrogen bonds is analyzed in the present report. The number of bonds per molecule, their lifetime, and temperature- and density-dependences are presented in detail.

Key Words: Molecular Dynamics, Water, Hydrogen Bonds

1. 緒 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は、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す。

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、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。

水は、水素結合によるネットワークを形成し、その強い結合力により特異な性質を示す。こうした水の性質について、さまざまな解析が行われているものの、上に述べたようなさまざまな相および状態において水分子がどのようなクラスタ形成を行い、それがどう変化するのかについては、あまりよくわかっていない。著者らは、分子動力学(MD)を用いた大規模数値解析により、水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⁽¹⁾⁽²⁾においては、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、気液共存域や超臨界域における水分子の凝集および離散状態や、その構造の安定性について解析した。ここで行われたクラスタ解析では、分子の凝集・離散状態を把握する目的から、クラスタの素過程であるダイマの定義として、互いの重心位置がある値以下に接近した分子対を用いた。しかし、こうして定義されたダイマの中には、分子が水素結合により強く結合したダイマと、それ以外のダイマが共に含まれているものと考えられる。この場合、凝集した分子クラスタの一部として、強く結合した水素結合ネットワークが存在することになる。このような観点から、単なるダイマ・クラスタと水素結合

* 平成6年5月20日 第31回日本伝熱シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成6年7月1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)。

およびそのネットワークとを分離して解析することにより、水特有のクラスタ構造についてさらに詳細な知見が得られよう。

本報は、このような目的から水の水素結合とそのネットワークについて解析する研究の第1報として、一つの水分子あたりの結合数や結合の寿命が、さまざまな相・状態においてどのように変化するかを明らかにするものである。

2. 数値計算方法

本報に示す分子動力学計算結果は既報⁽¹⁾⁽²⁾と同様の手法によるものである。後述のように、今回結果を示すうち約7割の計算条件については、既報⁽²⁾において分子動力学計算を行った結果を新たに解析したものである。分子動力学計算手法の概略を以下に示す。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

3.1 計算条件 本報において解析を行った132点の温度・密度条件を図1に示す。密度 ρ を200, 300, 380, 430, 550, 700, 1000 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300, 400, 500, 600, 650, 800 Kの各一定値として、 ρ を1~1100 kg/m³の範囲で変化させたものであり、これらのうち97条件は、既報⁽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である。KataokaによるCCポテンシャル系の飽和曲線⁽⁴⁾と、実在の水の飽和曲線⁽⁶⁾を同時に図

1に示す。CCポテンシャル系の飽和曲線は、実在の水のそれに比べてやや低温側にずれており、例えば飽和液の密度は、 $T=300$ Kで $\rho \approx 850$ kg/m³, $T=400$ Kで $\rho \approx 760$ kg/m³となっている。今回解析に用いた温度・密度条件は、気液共存域、圧縮液領域、臨界点近傍および超臨界域を含んでいる。

3.2 分子の凝集・離散状態 既報⁽²⁾では、気液共存域および超臨界域におけるクラスタ解析を行った。このときは、分子の凝集・分散状態の把握を目的に、ダイマの定義として重心間距離が4 Å以内にある分子対を用い、その結合の有無あるいは強さは考慮していない。本報でも、ダイマの定義としてこれを用いる。この定義は、任意の分子を中心にして、第1近接殻(first neighbor shell)中の分子(最近接分子, nearest neighbor molecules)にほぼ対応し、分子の近接関係ともいえるものである。これにより定義されたダイマの中には、分子衝突の瞬間や分子がすれ違う瞬間等も含まれており、水素結合により強く結合しているものと、そうでないものとが共に存在するが、水素結合については3.3節で詳述し、本節では、重心間距離のみを用いて定義した、分子の近接関係としてダイマの、温度、密度条件による変化を示す。

ダイマの平均寿命の密度による変化を図2に示す。 $\rho=1$ kg/m³の場合は、生成されるダイマの数が少なく、有効な平均値を算出するために十分なサンプルが得られなかったため、結果を示していない。また、 $T \geq 400$ Kかつ $\rho \leq 800$ kg/m³のデータは、既報⁽²⁾において示したものである。低温では気液共存域、高温では超臨界域に相当する $\rho \leq 800$ kg/m³では、密度の増

図1 計算条件

図2 ダイマの平均寿命の密度依存性

加に伴って平均寿命は減少する。これに対して、高密度の圧縮液領域では、逆に密度上昇に従って寿命は増大する傾向を示す。これらの傾向は、三重点に近い低温から臨界温度を超える高温に至るまで、ほぼ同様である。ダイマの平均寿命と温度との関係は既報⁽²⁾の結果と大きな相違を認めないためここには示さないが、図2からもわかるように、温度上昇に伴ってすべての密度範囲で平均寿命が減少する。

一つの分子がもっているダイマ関係の数の平均値 n_{cg} について、その温度依存性と密度依存性を図3, 4に示す。これは、分子の重心位置の動径分布関数を積分することにより得られ、その分布は既報⁽²⁾に示した生成したダイマの個数と相似である。

$\rho \leq 550 \text{ kg/m}^3$ では、温度上昇とともにダイマの寿命が短くなるのに従って、 n_{cg} は減少する。高密度条件においては、高温で寿命の短いダイマが多数生成するために、温度依存性が小さくなり、圧縮液に相当する $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ では、温度上昇とともにわずかに増加する傾向が図3で見られる。

図4において、臨界温度以上の温度条件である $T \geq 600 \text{ K}$ では、密度の上昇とともに n_{cg} は単調に増加する。これに対して、亜臨界温度では、特に $T = 300 \text{ K}$ と $T = 400 \text{ K}$ において、 $200 \leq \rho \leq 700 \text{ kg/m}^3$ の密度範囲では、密度依存性がほとんど認められない。これは、微視的な気液相分離の結果であると考えられる。既報⁽²⁾に述べたように、気液共存域においては分子が凝集して高密度領域と低密度領域が分離しているため、その平均的な密度の変化は凝集部分の構造に大きな影響を与えない。こうした亜臨界温度においても、圧縮液の領域では、高温条件とほぼ同じ値を示す。

図3 n_{cg} の温度依存性 図4 n_{cg} の密度依存性

図3, 4から、一分子に近接して存在する分子の数は、気液共存域では5~6、気相を除く超臨界温度と圧縮液では密度に応じて1~10、また、気相ではほぼ零である。一方、一つの水分子がもつ水素結合の数は最大4である⁽⁷⁾から、分子に近接して存在しながら強く結合していない分子が相当数あることがわかる。この様子を明らかにするため、水素結合の挙動を3.3節で解析する。

3.3 水素結合 水分子の水素結合を以下のように定義した。まず、本計算で得られた水素-酸素の動径分布関数を図5, 6に示す。 $r = 2 \text{ Å}$ 付近に存在する第1ピークは水素結合によるものであり、このピークは $r = 2.5 \text{ Å}$ で終了する。動径分布関数のピーク高さは温度の影響を強く受けるものの、第1ピークの終了位置

 図5 酸素-水素の動径分布関数 g_{OH} ・ $\rho=300 \text{ kg/m}^3$

図7 水素結合の寿命の温度依存性

 図6 酸素-水素の動径分布関数 g_{OH} ・ $T=600 \text{ K}$

図8 水素結合の寿命の密度依存性

は温度および密度の変化に対してほとんど影響を受けない。これは、既報⁽²⁾に示した酸素-酸素の動径分布関数において、その第1ピークの終了位置が温度依存性を示すのと対照的である。この動径分布関数に基づいて、異なる分子に属しながらその距離が2.5 Å以下である酸素と水素との間に、水素結合が存在するものと定義する。これまで報告されている解析における水素結合の定義は、結合エネルギーによるものと位置関係によるものに大別されるが、本報と同種の定義としては、Guissani-Guillot⁽⁷⁾がSPCEポテンシャルによる水の分子動力学解析において、酸素-水素間の距離に2.4 Åを用いている。

以上の定義で水素結合を認定し、その寿命や数について解析を行った。まず、水素結合の平均寿命に及ぼ

す温度および密度の影響を図7, 8にそれぞれ示す。図8において、 $\rho=1.0 \text{ kg/m}^3$ の場合は、水素結合のサンプルが十分に得られなかったため、結果を示していない。

図7, 8から明らかなように、水素結合の寿命は、高密度の圧縮液領域を除いて、密度の影響をほとんど示さない。これは、図2に示したダイマの寿命が一定の密度依存性を示すのと対照的である。図8で、 $T=300 \text{ K}$ 、 $\rho \leq 800 \text{ kg/m}^3$ の場合のみは、密度の増加に対してわずかに平均寿命が大きくなり、図2のダイマ寿命と逆の傾向を示す。

図8で、 $T \leq 500 \text{ K}$ 、 $\rho \geq 850 \text{ kg/m}^3$ の領域に見られるように、圧縮液の領域においては、水素結合の寿命は密度の増加に従って急激に減少する。これは、図2

に示したダイマの寿命が同じ領域で密度の増加とともに増大するのとは対照的である。臨界点を超える温度においては、この高密度領域にあっても、密度の影響は小さい。

図7には、最高温度 353 K までの常圧の水に対して偏光解消レーリー散乱により測定された水素結合の寿命⁽⁸⁾を同時に示した。図7に示した本計算結果のうち、液体の圧縮の影響を受けていない気液共存域の $\rho \leq 700 \text{ kg/m}^3$ に対するデータは、その温度依存性がやや小さいものの、実験結果とよく一致している。

分子の近接関係であるダイマの寿命が終了するのは、その定義から明かなように、分子の並進運動のみによる、これに対して、分子運動の観察結果によれば、水素結合は分子の並進運動によっても切断されるものの、分子の回転運動により切断されることが多

い。この結果、水素結合の寿命は、ダイマの寿命と比較して非常に小さい。

一つの分子がもっている水素結合数の平均値 n_{HB} の温度依存性を図9に示す。すべての密度条件において、温度上昇とともに n_{HB} は減少する。 $T=300 \text{ K}$ の気液共存域においては、3~3.5 個の水素結合が認められ、また、圧縮液の $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$ では、ほぼ4個の水素結合が存在する。すでに述べたように、一つの水分子がもつ水素結合の数は最大4であるから、低温における $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$ の場合は水素結合がほぼ飽和している。

n_{HB} の密度依存性を図10に示す。密度の増加とともにすべての温度条件で n_{HB} は増加傾向にあるが、 $T=300 \text{ K}$, $T=400 \text{ K}$ など亜臨界温度の場合は、 $200 \leq \rho \leq 800 \text{ kg/m}^3$ の範囲で密度依存性が小さくなる。これ

図9 n_{HB} の温度依存性

図11 n_{HB}/n_{cg} の温度依存性

図10 n_{HB} の密度依存性

図12 n_{HB}/n_{cg} の密度依存性

は、先に図4において見られたように、気液相分離の結果であると考えられる。

$\rho=1100 \text{ kg/m}^3$ において、 n_{HB} はわずかに4を超えている。これは、本研究で用いた水素結合の定義における多少の欠点によるものである。高密度においては、酸素-水素の動径分布関数の第1ピーク終了位置がわずかに小さくなるため、本研究で用いた $r_{OH}=2.5 \text{ \AA}$ のしきい値はわずかに過大となっている。

以上の解析から明らかなように、凝集してクラスタを形成している水分子の中にも、近接した分子と強く水素結合していない分子が数多く存在する。図11, 12は最近接分子中で水素結合している分子の割合 n_{HB}/n_{cg} を示したものである。大略、半数の分子が水素結合しており、残りは並進運動の過程で偶然存在する、他の分子に水素結合している。他の弱い分子間力で結合しているなどで第1近接殻中に存在しているものと考えられる。 n_{HB}/n_{cg} は、おおむね低温度あるいは低密度で高い値を示し、高温あるいは高密度で低い値となっている。図12で、 $T=300 \text{ K}$ の場合は、 $\rho<800 \text{ kg/m}^3$ で密度の影響が小さく、気液相分離の徴候を示している。 $T=400 \text{ K}$ の場合にもこの傾向はわずかに見られるが、いずれの場合も、 n_{HB}/n_{cg} は $\rho\geq 800 \text{ kg/m}^3$ の圧縮液領域で密度上昇とともに急激に減少する。こうした密度依存性の結果、図11の低温度領域においては、圧縮液の $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$ の場合のみが他と異なる挙動を示している。

4. 今後の課題

前報において、近接分子のつながりとしてクラスタを定義し、その挙動を解析することにより、分子の凝集・分散状態とその温度・圧力依存性を明らかにしたが、本報の解析結果から、分子が凝集した状態にあっても、水素結合で強く結合しているダイマは近接分子数の約半数であることから、このクラスタと水素結合のネットワークとは、その大きさや構造などが大きく相違するものと考えられる。この点の詳細については、続報に報告する予定である。また、本報に示した結果の不確かさや分子の個数が及ぼす影響などについて、今後検討する必要がある。

5. 結 論

気液共存域、圧縮液、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、一つの分子に近接して存在する分子と水素結合の挙動について解析を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 分子の近接関係(ダイマ)の平均寿命は、温度の上昇とともに小さくなる。気液共存域では、密度の増加に伴わずかに減少するものの、高密度の圧縮液領域では、逆に増加傾向を示す。

(2) 近接分子数は、温度上昇に対して減少傾向を、また、密度の増加に対して増加傾向を示す。その値は、気液共存域で5~6、気相を除く本計算領域、すなわち圧縮液と臨界温度以上の高温では密度に応じて1~10であった。気相においては、ほぼ零となる。

(3) 水素結合の寿命は、温度上昇とともに減少する。圧縮液領域の場合を除き、密度の影響はほとんど認められないが、圧縮液領域では、密度の増加に伴って減少する。この傾向は、上記の(1)に述べた分子の近接関係の寿命が示す傾向と逆である。

(4) 一つの分子あたりの水素結合の数は、上記の(2)で述べた近接分子数と同様の温度・密度依存性を示した。しかし、その数は気液共存域で2.5~3.5、最大値は4である。

(5) 近接分子数および水素結合の数において、気液相分離の徴候が明りょうに観察された。また、圧縮液領域では、密度増加とともに近接関係の寿命は長くなり水素結合の寿命は短くなるなど、特有の傾向が見られた。

(6) 一つの分子に近接して存在する分子のうち水素結合をしている分子の割合は、本計算範囲ではほぼ0.4~0.6である。温度上昇および密度の増加に伴っていずれも減少傾向を示すが、密度増加の影響は特に圧縮液領域において顕著である。

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る。また、文献(8)をご紹介いただいた名古屋大学 松本充弘講師に謝意を表す。本研究は、文部省科学研究費補助金[重点領域研究(新素材マイクロ伝熱)および奨励研究(A)]により補助を受けた研究の一部である。数値計算には、東北大学流体科学研究所スーパーコンピュータセンターを利用した。

文 献

- (1) 小原・相原・小竹, 遷臨界域の分子動力学的研究, 機論, 59-561, B (1993), 1658.
- (2) 小原・相原, 水のクラスタ構造の分子動力学的研究, 機論, 60-570, B (1994), 496.
- (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) 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).
- (7) Guissani, Y. and Guillot, B., A Computer Simulation Study of the Liquid-Vapor Coexistence Curve of Water, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 8221.
- (8) Conde, O. and Teixeira, J., Hydrogen Bond Dynamics in Water Studied by Depolarized Rayleigh Scattering, *J. Physique*, **44** (1983), 525.
-