

機正 *松本 壮平 (東大)

機正 丸山 茂夫 (東大)

機正 庄司 正弘 (東大)

機正 小竹 進 (東大)

Molecular Dynamics Study of Far-Infrared Spectra of Vapor

S.Matsumoto*, S.Maruyama, M.Shoji and S.Kotake
Dept. of Mech. Engng., The Univ. of Tokyo, Tokyo

A simulation of water cluster (216 rigid molecules) was performed by the molecular dynamics method. Molecules on the surface of the cluster was determined according to the number of the neighbor molecules. The far-infrared spectra from both the surface and the center of the cluster implied that characteristics of molecular motion in these states are basically the same.

1 緒言

水の凝縮や蒸発の過程では大小の分子集団(クラスター)が形成され、その挙動が熱や物質輸送などのマクロな性質を左右するとされている。しかし、実際にクラスター内部および周辺での分子の運動がバルク状態とどう違うのか、またその違いが水の熱的な性質にどう関わっているのかを直接問題とした研究は少ない。当研究の目的は、分子運動の数値シミュレーションを通して、水のクラスターを含む系の熱放射特性を調べることである。常温の水の回転スペクトル(遠赤外スペクトル)は Fig.1 に模式的に示すように、自由回転、水素結合まわりの伸縮、分子軸の秤動に基づく3つの部分に大別される^(1,2)。自由回転は気相、他の二つは液相で主に見られる運動様式である。本稿では、比較的大きい水クラスター(分子数約200個)を模擬することにより、液相に近い状態から気相までの各状態が混在する系を実現する。次に、蒸気、クラスター内部および表面の各グループに系内の分子を分類する。特にクラスター表面での分子の挙動に着目し、バルク状態での運動様式と比較して、その特徴およびスペクトルとの関係を調べる。考察にあたっては、計算結果を可視化することにより、分子運動を直接観察して得られる情報を重視した。

2 計算方法

MD シミュレーション 水の分子モデルには ST2 モデル⁽³⁾を採用し、分子動力学法(MD)による剛体分子のシミュレーションを行った。このモデルでは水分子は正四面体で近似され、重心に置かれた酸素原子には Lennard-Jones 型、頂点に置かれた2つの水素原子と2つの負電荷には Coulomb 型の相互作用を考える。予測子-修正子法を組み合わせた剛体運動の積分アルゴリズムを採用し、時間刻み 1fs で積分を行った。計算領域は周期境界を持つ体積一定の立方体とした。この領域の中央部に、蒸気相と平衡状態にあるクラスターを実現するため、以下の手順に従って初期条件を求めた(Fig.2)。まず水の結晶(密度 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)を作って領域の中心に置く。結晶は、8個の水分子をダイヤモンド構造状に配置した立方体(全体の分極は0)を単位として、これを3軸方向に3回ずつ繰り返したものである(分子数は計216個)。次に、各分子に初期温度に相当する並進および回転の運動エネルギーを与え、約5,000ステップの計算を行うことによりクラスターと周囲の蒸気相を形成させる。この際、ポテンシャルエネルギーの緩和に伴う系温度の変動を避けるため、速度スケー

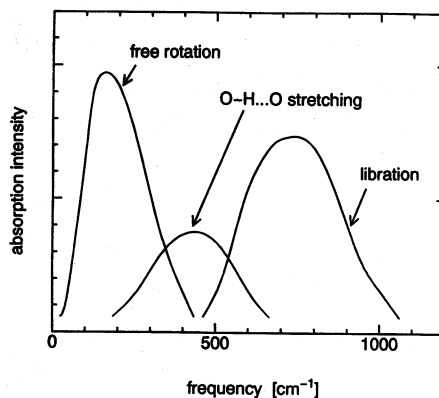


Fig.1 Schematic plot of the rotational spectrum of water.

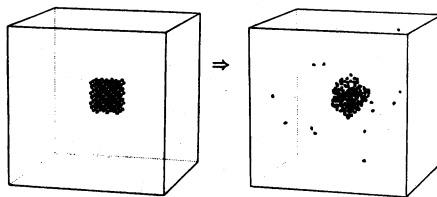


Fig.2 Cluster generation.

リングにより温度を強制的に所定の値に固定する。その後通常の NVE アンサンブルで約 50,000 ステップの計算を行い、得られた位置および速度分布を実際の計算の初期条件とする。助走期間を十分長くとしたことで、各相の平衡が達成されたと考える。

吸収スペクトル シミュレーションの結果得られる水分子の運動による双極子モーメントの変動の記録から、遠赤外吸収スペクトルは角振動数 ω に対する 1 分子あたりの吸収断面積 $\alpha(\omega)$ として次式により求められる^(4,5)。

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi\omega^2}{3\epsilon_0 k T n c N} \cdot I(\omega)$$

ただし、 ϵ_0 は真空の誘電率、 k は Boltzmann 定数、 T は系温度、 n は屈折率(ここでは 1 に固定)、 c は光速、 N は関与する分子数であり、 $I(\omega)$ は双極子モーメントのパワースペクトルである。なお、ここでは永久双極子の配向の変化のみを考慮する。

3 結果と考察

系全体のスペクトル

まず系の温度が 270K と 320K の場合について、クラスタのシミュレーションを行った。形成されたクラスタを球とみなして、重心からの半径方向時間平均密度分布を求めると Fig.3 のようになる。いずれもなだらかに変化する領域を持つが、その広がりは高温の場合の方が大きい。低温の場合の中心付近の密度は、バルク液相の密度とほぼ等しい。両者について、約 50,000 ステップにわたる系全体の双極子モーメント(各分子の双極子モーメントの総和)の変動から求めたスペクトルを Fig.4 に示す。全体の形は液相のスペクトルに近く、寄与の程度の違いはあるが、水素結合まわりの伸縮と秤動が主要な運動様式であることがわかる。これらのスペクトルは、実際に観測されるスペクトルに近いものを表してはいるが、クラスタの内部と表面での分子の状態の違いによるスペクトルの特徴は平均化されてしまっている。

隣接分子数による分類

系内の分子をできるだけ運動状態と対応する形で、蒸気、クラスタ内部および表面の各グループに分けるため、隣接分子数に基づく分類を試みた。ただし対象としては、液相に近い領域を含むとみられる 270K の場合のみを扱った。ここで隣接分子数とは、1つの分子を中心として適当な半径を持つ球状の検査体積を考えたとき、その内側に含まれる自分以外の分子の個数を適当な時間で平均した値である。クラスタ状態の観察によれば、Fig.3 のクラスタ表面に相当するとみられる幅約 10Å の領域では、密度が連続的に減少するというよりむしろ 1 分子層程度で形成される境界面が時間的に変動している状態に近い。これが正しいとすれば、隣接分子数はク

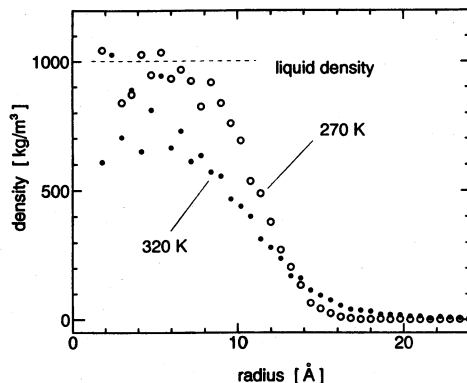


Fig.3 Density profiles of water clusters.

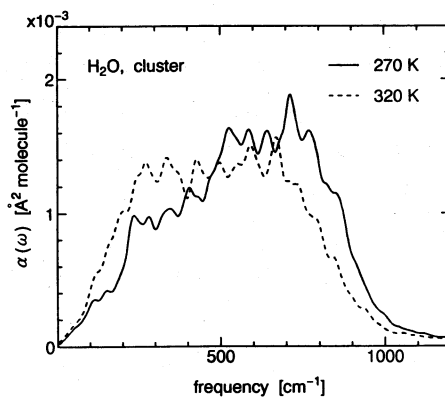


Fig.4 Far-infrared spectra of water clusters.

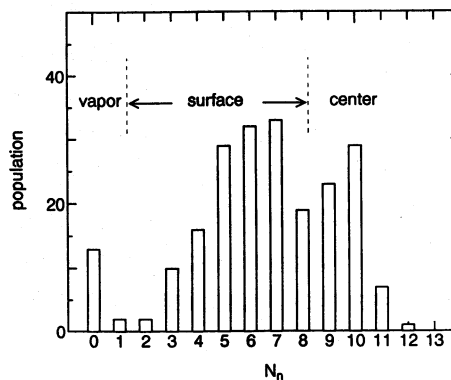


Fig.5 Histogram of N_n (the number of the neighbor molecules).

ラスター表面と内部をかなり明確に特徴づける指標になると期待できる。ここでは、検査体積の半径はST2モデルの酸素原子で使われるLennard-Jonesポテンシャルの σ パラメータの1.4倍とし、2.5ps(2500ステップ)にわたる平均から隣接分子数を求めた。実際には得られた隣接分子数を離散化した値 N_n を用いた。

Fig.5は系内の分子を N_n の値により分類した結果のヒストグラムである。蒸気相に対応する $N_n = 0$ のピークとクラスターに対応する主要なピークがあるが、後者がさらに2つの部分に分かれることから、上述の描象が支持されたといえる。各ピークに含まれる分子の計算領域内での分布を調べると、 $2 \leq N_n \leq 8$ の範囲の分子が実際に表面付近にあることが確認できる(Fig.6)。

クラスター表面および内部のスペクトル $2 \leq N_n \leq 8$ の範囲をクラスター表面、 $9 \leq N_n$ の範囲をクラスター内部として分類し、それぞれについて双極子モーメントの総和の変動を求めた。

Fig.7は両者の2.5psにわたる軌跡を3次的に示したものである。長時間持続する全体としての分極が両方に存在し、しかもその平均的な方向が互いにほぼ反対になっていることが認められる。この現象は以下のように説明できる。周囲を完全に他の分子で囲まれた分子は、分極の方向を周囲の分子と合わせることで安定を得ようとする傾向が強く、その結果ある程度の広がりを持つ領域内で分子の分極方向が同じになり、全体として大きな双極子となる。一方この双極子が作る電場に沿って周辺の分子が方向を変えるとすると、双極子に対して垂直な方向にある大半の分子は双極子と逆方向を向くことになる。

Fig.8に両者から得られたスペクトルを示す。両者とも水素結合回りの伸縮と、分子軸の秤動に相当する吸収が見られる。表面分子のスペクトルは内部分子に比べてやや低振動数側にシフトしている。これは、表面での分子運動に対する拘束力が内部に比べて小さいことを反映した結果と考えられる。以上から、クラスター表面と内部では隣接分子数や分極方向に違いがあるにもかかわらず、両者の運動の種類は基本的に同じであるといえる。

4 結言

分子動力学法による200個程度の水分子からなるクラスターのシミュレーションを行い、以下のことを示した。

1. 水クラスターは分子1層程度で構成される瞬時の表面を持ち、隣接分子数を計数することで表面分子をほぼ分類できる。
2. 分子運動の様式はクラスター表面と内部で大差ないが、回転スペクトルは表面分子の方がやや低振動数側に現れる。

なお、この研究の一部は文部省科学研究費補助金(04002476)によって行われた。

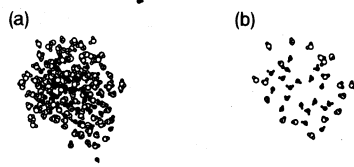


Fig.6 Surface molecules($2 \leq N_n \leq 8$, displayed as white molecules). The external view(a) and the section(b) of the same moment.

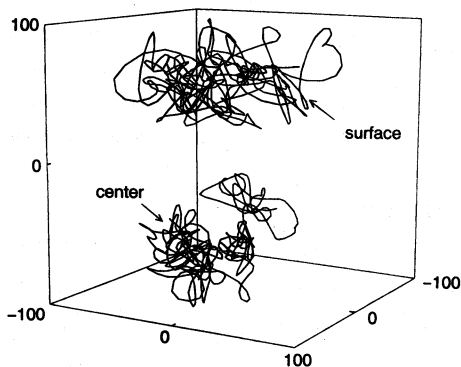


Fig.7 Traces of the dipole moment of the surface and the center of the water cluster. The values are in 10^{-30} Cm.

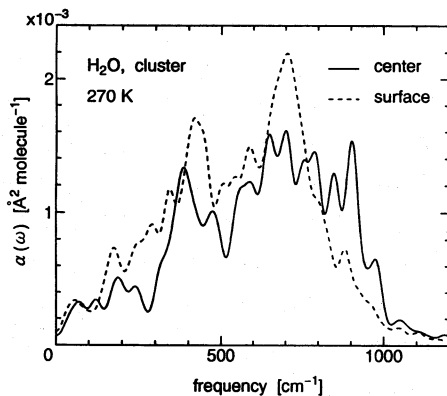


Fig.8 Far-infrared spectra of the surface and the center of the water cluster.

文献

1. Matsumoto, S. and Maruyama, S., Proc. 2nd JKME-KSME Therm. Engng. Conf. Vol.3, pp.61-64, 1992.
2. Guillot, B., J. Chem. Phys. Vol.95, pp.1543-1551, 1991.
3. Stillinger, F. H., J. Chem. Phys. Vol.60, pp.1545-1557, 1974.
4. Gordon, R. G., Advan. Magn. Reson. Vol.3, pp.1-42, 1968.
5. Berens, P. H. and Wilson, K. R., J. Chem. Phys. Vol.74, pp.4872-4882, 1981.