

水+メタノールクラスターにおける分子動力学シミュレーション

Molecular Dynamics Simulations of Water and Methanol Cluster

飯高 浩太郎¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Kotaro Iidaka, Yosuke Kataoka

¹⁾ 法政大学工学部物質化学科

²⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

Clusters of methanol and water are generated by rapid cooling of gas state by NTV molecular dynamics simulation. The thermodynamic properties and the pair correlation functions are examined at many temperatures. The methanol-water bond breaks at $T=120$ K in the case of 30 water molecules and one methanol.

Keywords : Cluster, Molecular Dynamics, Water, Methanol

1. 緒言

本来、物質の性質を調べるには装置などを用いて実験値を求めるのが筋であるが、厳しい条件下での実験を余儀なくされることがある。そこでコンピュータを用い、いかなる温度や圧力などの条件を容易に再現でき、分子レベルでの解析を可能にする分子シミュレーションで模擬的に実験を行う。ここでは、分子動力学法(MD法)シミュレーションを用いて水+メタノールクラスターの分子動力学シミュレーションを行う。

クラスターとは原子(分子)の集合体であり、原子(分子)が数個から数千個集まったものを指す。¹⁾ 本実験では水+メタノールクラスターの構造やクラスターが形成される温度の境界について調べた。²⁾

2. 理論

2.1 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述するものであり、関数形とそれに含まれるパラメータの値を与えることで決定される。³⁾

本実験では水分子間に SPCE ポテンシャル関数⁴⁾以下(1)式を使用した。

$$E = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

水分子とメタノール分子間及びメタノール分子間は Dreiding を使用した。

2.2 二体相関関数

基本セル内の全ての原子ペアについて、ある原子間距離 r が現れる確率をランダムな場合の確率で割って規格化したものである。値が1より大きければその r の値を持つ場合がランダムな分布より多い。一方、1より小さければランダムな分布より少ない。といったものである。

2.3 クラスターの特性

2.3.1 サイズ依存特性

クラスターの特性はサイズと共に顕著に変化する。これは、クラスターを構成している原子が協力してクラスターの特性を作り出しているからである。どれくらいのサイズで物性量が本質的に変化するかわかるには、物性量を決めるのに最低何個の原子が必要かを調べる必要がある。

2.3.2 温度依存特性

クラスターでは原子配置の自由度が多く、エネルギーのあまり変わらない準安定状態が多く存在している。それらのエネルギーの差が非常に小さいので、小さな内部エネルギーの変化(温度変化)に対しても

クラスターは影響を受ける。

3. 計算方法と計算条件

本実験では、水4分子とメタノール1分子をセルに入れ、クラスター生成のために密度を低く設定し、温度及び体積が保たれたアンサンブルを用い、クラスターが生成する温度の境界を計算によって得られるデータ(最終分子配置、ポテンシャルエネルギー、二体相関関数)から決定する。

計算条件は、SPCEwater: 4 個 CH₃OH_PM5: 1 個
アンサンブル: NTV 総ステップ数:100000~
1000000 steps 時間刻み幅:0.2 fs 密度:0.001 g/cm³
温度:20 K~90 K(5 K ずつ温度を上げる)

4. 解析

最終分子配置をみると、20 K~45 K の範囲では、分子が一つの集合体、つまりクラスター構造をとるのに対して、50 K~90 K の範囲ではメタノール分子が水分子と結びつかなかった。クラスター生成の境界である45 Kと50 Kの最終分子配置を Fig.1、2 に示す。

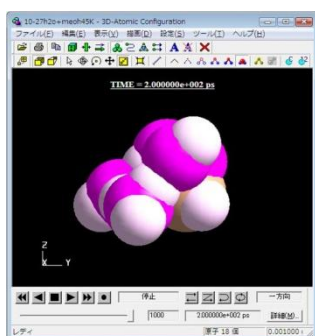


Fig.1 Molecular configuration at 45K in the final state.

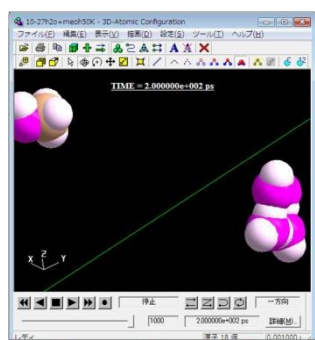


Fig.2 Molecular configuration at 50K in the final state.

次に、モルポテンシャルエネルギー(グラフ上では PE_m と表記)の温度変化のグラフを Fig.3 に示す。

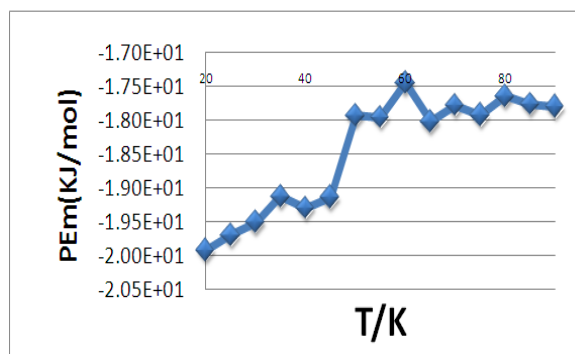


Fig.3 Temperature changes of molar potential energy

Fig.3 より、45 K と 50 K の間で(プロットは 5K ごと)ポテンシャルエネルギーの値が大きく変化している。よって、ポテンシャルエネルギーからの解析でも、45 K~50 K の間にクラスター生成の境界があることが言える。

次に、さらにデータの信憑性を高めるため、45 K と 50 K の水分子とメタノール分子間の二体相関関数のグラフをそれぞれ Fig.4、5 に示す。

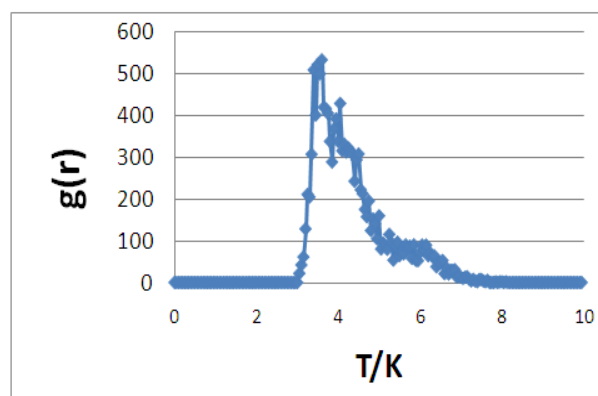


Fig.4 Pair correlation function at 45K

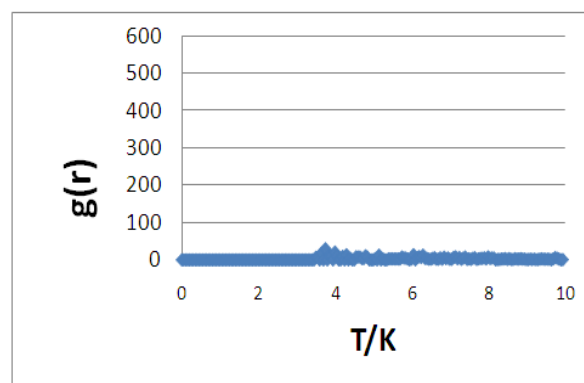


Fig.5 Pair correlation function at 50K

45 K においては二体相関関数のピークが現れ、50 K においては微弱に波形があるものの、ほぼピークが現れていないと近似できる。よって 50 K においては、水分子とメタノール分子の相互作用が働いていないと言えるので、最終分子配置のメタノール分子が離れているという事実がデータから客観的に確認することができた。

4.1 水分子数を 30 分子にした系での解析

次に、水分子数を 30 個に増やし、同様のシミュレーションを行い、クラスター生成の温度の境界を解析した。なお、今回は分子数が多くなったため、総ステップ数は 10000000 steps~20000000 steps までとした。

最終分子配置の違いが見られたのは 117K と 123K の最終配置であった。Fig.6、7 にそれぞれ 117K と 123K の最終配置を示す。



Fig.6 Molecular configuration at 117K in the final state.

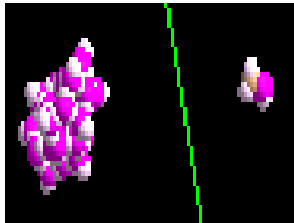


Fig.7 Molecular configuration at 123K in the final state.

次に、モルポテンシャルエネルギー(グラフ上では PE_m と表記)の温度変化のグラフを Fig.8 に示す。

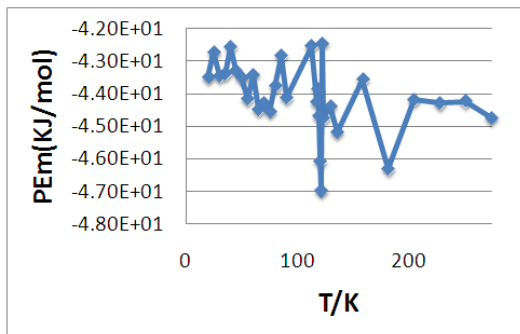


Fig.8 Temperature changes of molar potential energy

さらにデータの信憑性を高めるため、117K と 123K の水分子とメタノール分子間の二体相関関数のグラフをそれぞれ Fig.9、10 に示す。

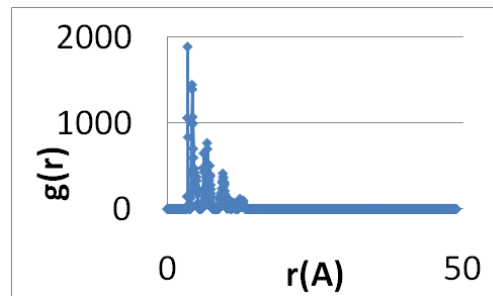


Fig.9 Pair correlation function at 117K

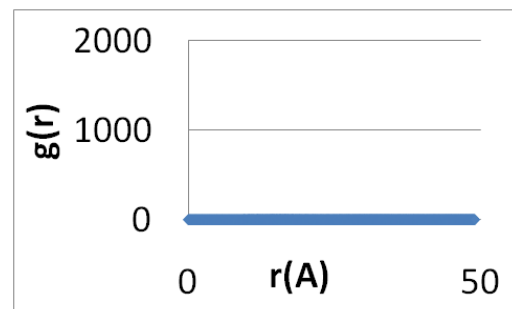


Fig.10 Pair correlation function at 123K

Fig.8 より、ポテンシャルエネルギーは水 4 分子のときと比べると、安定感はないが、最終分子配置の変化が見られた 117K と 123K の間で大きく値が変化している。つまりクラスター生成の境界は 117K と 123K の間にあるといえる。

二体相関関数も 117K ではピークが出ているものの、123K ではピークが出ていない。つまり二体相関関数の観点からも、117K と 123K の間にクラスター生成の温度の境界があるのだといえる。

4.2 水クラスターについての解析

今までは、メタノール分子が水分子から離れる温度についての解析を行ってきたが、いずれについても水分子はクラスター構造を形成したままである。そこで、水 30 分子の系において 500K まで温度を上げ、水クラスターが崩壊する温度についての解析を行う。

最終分子配置の違いが見られたのは 386K(Fig.11)と 400K(Fig.12)の最終配置である。

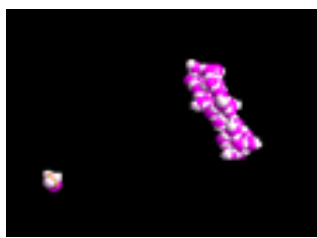


Fig.11 Molecular configuration at 386K in the final state.

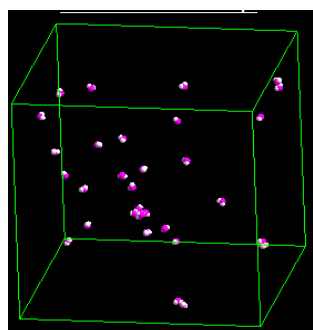


Fig.12 Molecular configuration at 400K in the final state.

次に、モルポテンシャルエネルギー(グラフ上では PE_m と表記)の温度変化のグラフを Fig.13 に示す。

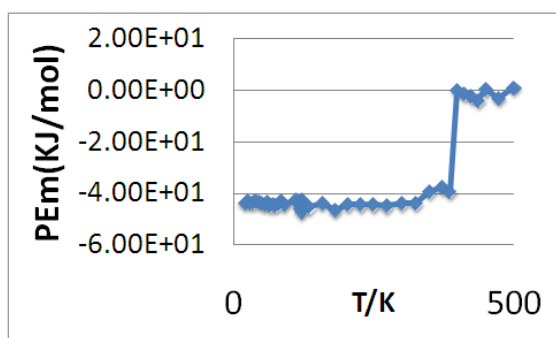


Fig.13 Temperature changes of molar potential energy

次に、386K と 400K の水分子-水分子の二体相関関数のグラフをそれぞれ Fig.14、15 に示す。

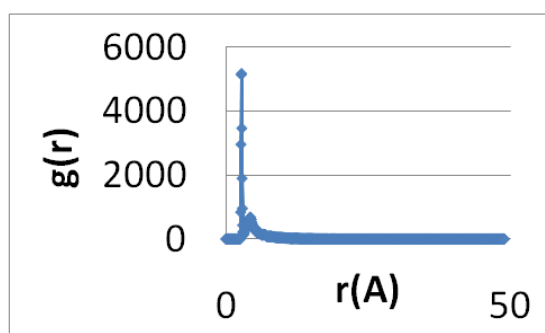


Fig.14 Two-body correlation function in 386K

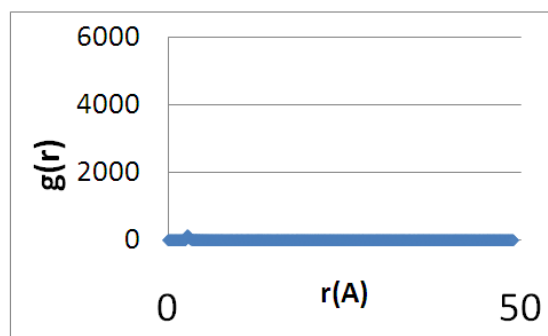


Fig.15 Two-body correlation function in 400K

以上のデータより 386K と 400K の間に水クラスターの崩壊点があると言える。

この変化に伴う内部エネルギー変化は、液体の水が蒸発するときのエンタルピー変化の巨視的な実験値⁵⁾と比較できる。巨視的な実験は 1 atm のもとでの実験であるからエンタルピー変化 ΔH を議論するが、今回の我々のシミュレーションは体積一定の条件であるから、内部エネルギー変化 ΔU がこれに対応する。⁵⁾

$$\Delta U = 39.7 \text{ kJ/mol (MD)}$$

$$\Delta H = 40.7 \text{ kJ/mol (巨視的な実験値 } ^5))$$

5. 結言

4 分子の水とメタノール 1 個の系では最終分子配置の図、ポテンシャルエネルギーのグラフ、二体相関関数と 3 つのデータの解析を行ったが、どのデータも 45 K~50 K の間にクラスター生成の境界があるということを提示した。つまりクラスター崩壊点が 45 K~50 K の間にあるということが確認できた。

水が 30 分子に増えると、クラスター生成の温度の境界は 117K と 123K の間にあることがわかった。なお、水 30 分子のグラフ(Fig.8)は分子数が中途半端だったためか、水 4 分子系に比べると値が不安定に変化している。

水クラスターについては 386K と 400K の間に水クラスターの生成する温度の境界があった。ちなみに先ほど水 30 分子のグラフ(Fig.8)は不安定に変化すると述べたが、Fig.13 を見てみるとその不安定さは微々たる変化だったということがわかる。

6. 参考文献

[1] 新しいクラスターの科学~ナノサイエンスの基礎~、菅野 暁・近藤 保・茅 幸二、講談社サイエンティフィク (2002)

- [2] 2008 年度卒業論文、水銀クラスターにおける分子動力学シミュレーション、柴山 貴将、法政大学
- [3] 分子動力学法による物理化学実験、片岡 洋右 三井 崇志 竹内 宗孝、三共出版 (2000)
- [4] “MATERIALS EXPLORER 4.0 ユーザーズガイド 富士通
- [5] P. W. ATKINS 著 千原秀昭、中村亘男 訳、「アトキンス物理化学、第 6 版.、東京化学同人 (2001)