

分子動力学シミュレーションによる水の誘電緩和スペクトルの起源探索

岩下 拓哉

大分大学 理工学部 共創理工学科

1. はじめに

水の物性研究は、現在も最先端の研究対象として重要な地位を占めている。特に、液体中での水分子の運動に関する根本的問題は未だに明らかにはなっておらず、分子レベルでの微視的運動とその輸送特性を関連づけることが物理学の挑戦的課題として掲げられている。これは液体中のイオン輸送や生体内の生物学過程、電解質溶液の制御など複雑なプロセスへの基礎的見地を与えるものであり、水の分子運動に関わる分野横断的な学際的研究と密接に関わってくる重要な問題である。

水分子の微視的な運動を理解する上で、着目すべき基本的な物理量のひとつは、水分子がもつ電気双極子モーメントであり、その揺らぎを通して水の誘電率と結びついている。実際、水の誘電緩和実験では、水の双極子モーメントの回転運動のスペクトルを取得することができ、図1のようなデバイ型のピークが得られる。このとき、ピーク周波数から見積もられる配向緩和の特徴的な緩和時間はおよそ9 psであり、光散乱[1,2]や中性子散乱[3]、X線散乱[4]で測定される水の構造緩和時間(約1ps)に比べて非常に遅い緩和挙動を示している。しかしながら、このデバイ型ピークの微視的起源は未解明のままであり、水分子1個の回転運動を反映しているという考え方や他の水分子との協働的な回転運動に起因している説など今もなお論争が続いている[2,3]。

誘電緩和実験の測定量は、分子個々の双極子モーメントが空間的に平均された巨視的揺らぎであるので、分子スケールでの双極子モーメントの空間構造やその運動を直接知ることは困難である。一方、分子動力学シミュレーションは、水分子の双極子モーメントの時空間構造を把握することができる強力な研究手法である。水の配向緩和挙動が、どのように水の構造変化と対応しているのか? その構造緩和と

の対応関係は明らかでなく、配向と構造の動的な関係性の解明が我々の未解決課題として残されている。本研究の目的は、水の古典分子動力学(MD)シミュレーションを用いて誘電緩和スペクトルを計算し、水の分子の双極子モーメントの時空間構造との対応を明らかにすることである。

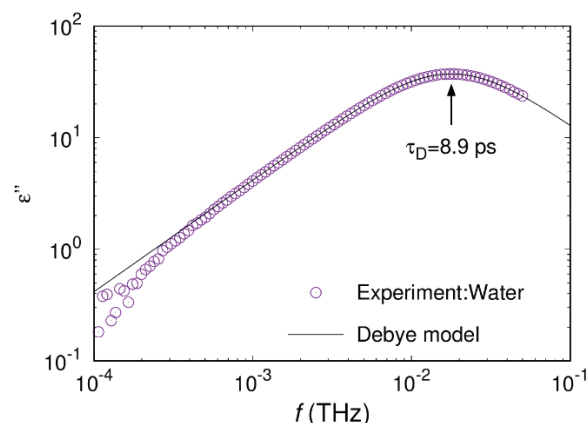


図1：水の誘電緩和スペクトルの実験結果。実線はデバイ関数を用いたフィッティング。

2. 計算モデル

水分子の典型的なモデルである TIP3P/Ew と TIP4P/2005 をそれぞれ用いて、常温常圧下で液体の水の MD 計算を NPT アンサンブルの下で行った。ここで、分子数 N は 125,000 であり、分子 i に対して電気双極子モーメント μ_i を定義すると、時刻 t での巨視的な電気双極子モーメントは、 $\mathbf{M}(t) = \sum_i^N \mu_i(t)$ と表すことができる。このとき、巨視的な双極子モーメントの時間相関関数は、

$$\Psi_M(t) = \frac{1}{V} \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle$$

で与えられる。そのフーリエ変換から複素誘電緩和スペクトル($\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$)を以下の式のように求めることができる。

$$\epsilon(\omega) - 1 = \frac{1}{3\epsilon_0 k_B T} \left(\Psi_M(0) - i\omega \int_0^\infty e^{-i\omega t} \Psi_M(t) dt \right)$$

MD 計算は、LAMMPS を用いて VCC 汎用 CPU ノードで実施した。配向緩和の揺らぎは収束性が悪い
ため、比較的大きい系と長時間計算を必要とする。
したがって、各モデルに対して 5 ノードを使用し、
40ns 程度の計算を実施した。TIP3P/Ew と TIP4P/2005
の計算結果は定性的に同じであるため、本稿では主
に、TIP3P/Ew の結果を報告する。

3. 誘電特性の時空間解析

3.1 複素誘電率

図 2 は、TIP3P/Ew に対して計算された複素誘電緩和
スペクトルである。実部の低周波極限は静的誘電
率 $\epsilon'(0)$ に相当し、約 93 である。これは実験値(78.3)
よりも非常に大きい値である。TIP3P/Ew は、約 57
であり実験値より小さく、水のモデル依存性は非常
に強いことがよくわかる。

また、虚部の誘電損失のピーク周波数は、9.5 ps
に相当している。本研究の中心的課題は、このデバ
イピークの性質を分子レベルで明らかにすること
である。

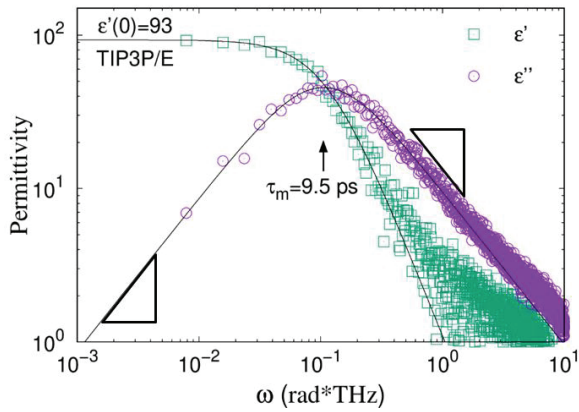


図 2 : TIP3P/Ew の誘電緩和スペクトル。

3.2 複素誘電率の分子レベルへの分解

次に、双極子モーメントの時間相関関数は、以下
の式のように自己相関と他粒子間相関に分解する
ことができる[5]。

$$\langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(0) \rangle = \left\langle \sum_i \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_i(0) \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j} \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_j(0) \right\rangle$$

前者が、自己(Self)相関項であり、1 分子の双極子モ
ーメントの回転緩和を表している。後者は、分子間

の双極子モーメントの相関を表してる他粒子間
(Distinct)相関項である。この分解に基づき、複素誘
電率は自己相関寄与 ϵ_s と他粒子相関寄与 ϵ_D に分解す
ることができる。

図 3 は、誘電関数の Self 項と Distinct 項をそれぞ
れ表示している。図 3 (上図) より静的誘電率 $\epsilon'(0)$
の約 80% が Distinct の寄与であることがわかり、高
周波の挙動は Self の寄与が支配的であることがわか
る。一方、図 3 (下図) の誘電損失をみると、主分散
であるデバイピークは Distinct からの寄与がほとん
どであることがわかり、そのピークは 11.1 ps にあ
る。また、Self のピークは 3.6 ps であり、Distinct
よりも小さい。Self は誘電副分散に対応していると示
唆される。したがって、デバイピークは一個の水分子
の回転運動ではなく、集団的な回転緩和運動を反映
していることが明らかである。このように、誘電
緩和スペクトルは、他粒子相関の寄与が非常に大き
く、双極子モーメント間の時空間構造の重要性が示
唆される結果となっている。

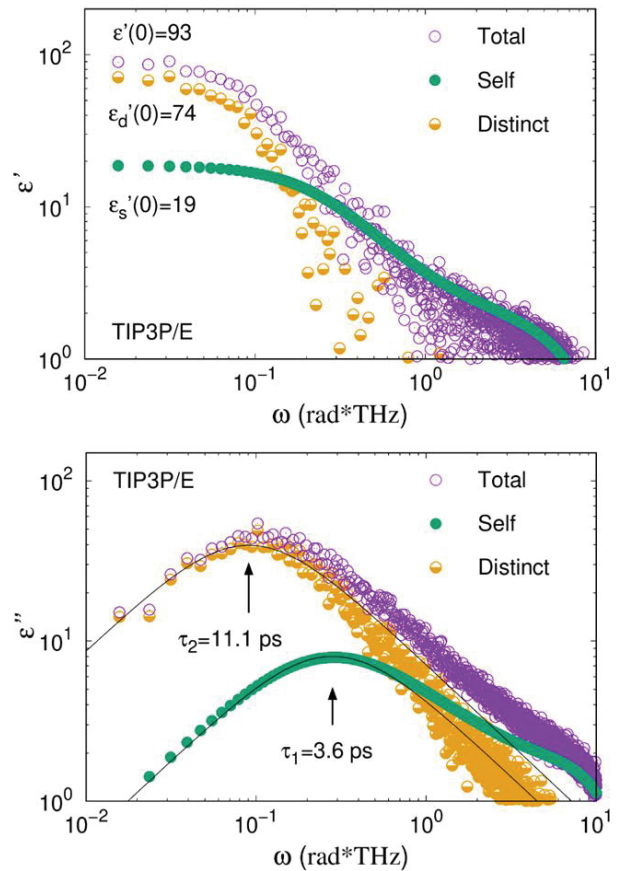


図 3 : TIP3P/Ew の誘電緩和スペクトルへの自己(Self)
相関項寄与と他粒子間(Distinct)相関寄与。

3.3 誘電損失の他粒子相関の時空間構造

前節までの結果から、他粒子相関の重要性が明らかとなった。本節では他粒子相関項に焦点を絞って詳細な解析を行った。さまざまな解析アプローチを行ったうち、比較的データの質がきれいな結果について報告する。出発点として、他粒子相関は、以下の式のように分子の初期配置依存性の観点で記述することができる。

$$\frac{1}{V} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_j(0) \right\rangle = \int dr_0 4\pi r_0^2 \rho g_M(r_0, t)$$

ここで、 $g_M(r_0, t)$ は以下の式で与えられる。

$$g_M(r_0, t) = \frac{1}{4\pi r_0^2 \rho V} \sum_{i \neq j}^N \boldsymbol{\mu}_i(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_j(0) \delta(r_0 - |\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0)|)$$

この関数 $g_M(r_0, t)$ は、時刻 $t = 0$ で分子 i と分子 j が距離 $r_0 = |\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0)|$ にいた時、その後分子ペアの配向時間相関をあらわしている。つまり、配向緩和の分子間の初期配置依存性を意味している。

図4はTIP3P/Ewに対する $g_M(r_0, t)$ の二次元プロットを示している。図4から $r_0 = 5.5 \text{ \AA}$ まで強い時空間相関が存在することがわかり、これは分子の中距離相関の重要性を示唆していることがわかる。また、 $r_0 = 2.6 \text{ \AA}$ の距離にある分子ペアの緩和が最も遅く、その緩和時間は約15 psである。

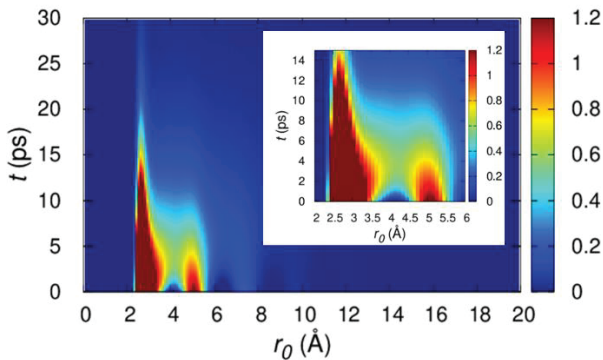


図4：TIP3P/Ewに対する $g_M(r_0, t)$ の二次元プロット。

時刻 $t = 0$ での $g_M(r_0, 0) \equiv g_M(r_0)$ は、水の瞬間構造における双極子モーメントの空間相関を示している。この関数がどのような配向構造を反映しているのかについてはまだ明らかではない。同様に、水の構造

自体も統一された描像は確立されているわけではなく、現在もなお精力的に研究がなされている。図5はMD計算で得られた双極子モーメントの配向空間相関と動径分布関数を示している。 $g_M(r_0)$ は、 $r_0 = 2.6 \text{ \AA}$ で正の第一ピークを示し、酸素原子同士に対する動径分布関数 $g_{OO}(r_0)$ の第一ピークと同じ位置にある。このことから第一近接付近の水の局所構造の配向は正の相関をもち、同じ向きをもつ傾向があることがわかる。また、 $g_M(r_0)$ の正の第二ピークは $r_0 = 5.2 \text{ \AA}$ 付近にあり、これは、どの原子対に対する動径分布関数のピーク位置とも対応しておらず、どのような配向構造が形成されているのかについて新たな課題が残された。

液体の本質的な特徴は、時々刻々と構造が変化しているダイナミクスにある。瞬間的な構造がどれくらい物性に対して決定的な意味をもつのか自明ではない。液体の構造とダイナミクスの両者を考慮して研究を展開することが液体研究の基本的方針とも言える。

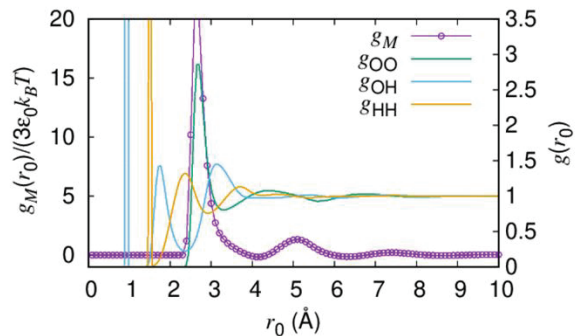


図5：TIP3P/Ewに対する $g_M(r_0)$ と動径分布関数。 g_{OO} は、O-O間、 g_{OH} は、O-H間、 g_{HH} は、H-H間に対する動径分布関数。

3.4 誘電緩和スペクトルの初期配置依存性

最後に、図4で得られた $g_M(r_0, t)$ を時間に関してフーリエ変換することにより、周波数空間における誘電損失のDistinct項の初期値依存性を議論することが可能になる。この新しい物理量を $\varepsilon_d''(\omega, r_0)$ とおくと、誘電関数の定義式と組み合わせることにより、巨視的な誘電損失のDistinct項は以下の式：

$$\varepsilon_d''(\omega) = \int_0^\infty dr_0 \varepsilon_d''(\omega, r_0)$$

で与えられる。

図 6 は、 $\epsilon_d''(\omega, r_0)$ の二次元等高線プロットを示している。第一近接($r_0 = 2.6 \text{ \AA}$)周辺の分子は、 0.25 rad*THz 付近で誘電損失にピークをもつことがわかる。また、第二ピーク周辺($r_0 = 5.0 \text{ \AA}$)の分子は、 0.1 rad*THz 付近にピークを持つことがわかる。これらの結果から、 r_0 が増大するにつれて、ピーク周波数が低周波側に移動していることがわかる。比較のために、巨視的なデバイピークの周波数 ω_D も表示している。

この結果から明らかなように、第一近接にいる分子の誘電損失 ϵ_D への寄与は、 ω_D より早い周波数のピークとして現れていることがわかった。また、そのピーク周波数はSelf項の ϵ_s'' のピーク周波数と近いことがわかり、これは、第一近接にいる分子と自己回転運動の間に強い局所的な相関のためであると示唆される。

図 6 は、誘電損失の時空間構造の情報を豊富に含んでいる一方、その複雑性のため、特定の構造や運動モードとそのデバイピークとの関係を単純に結びつけることは難しい。さらなる定量的な議論や新たなアイデアが必要である。

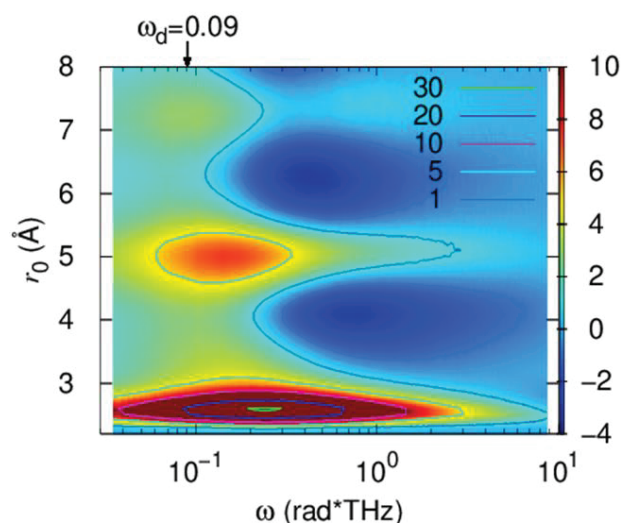


図 6 : TIP3P/Ew に対する $\epsilon_d''(\omega, r_0)$ の2次元プロット。

4. おわりに

本研究では、水の誘電特性であるデバイピークの微視的起源を明らかにするために、水の古典分子動力学シミュレーションを行った。データ解析からそ

の時空間構造を初期構造依存性として可視化することに成功した。本研究は、2017 年、2018 年に行われた一般利用により得られた予備計算結果を基盤として行われており、2019 年度から大阪大学公募型研究利用に採択され、さらなる重点的研究の位置づけで公募型研究を実施した。さらに JHPCN の萌芽型研究課題として認定していただいた。

本研究では、実験結果で得られる巨視的な誘電スペクトルに対して分子レベルの時空間構造がどのように寄与しているのかについての定量的な道筋を明確に示すことができた。特に、デバイピークと水分子間の初期配置依存性の関係性を明らかにした。しかしながら、デバイピークの明確な物理的描像は、明確に示すことはできなかった。本研究では、初期配置の分子間距離の観点で、誘電スペクトルを空間分解したが、別の共通な構造をもつ集合に基づいて空間分解することで、デバイピークの構造的特徴を抜き出すことができるかもしれない。そのためには、新規な物理的考察もまた必要である。今回得られたデータの有効利用や分子模型を用いた古典的手法により、未だに明確になっていない本質的な運動モードを探索していきたいと考えている。

本研究は、中西真大氏との共同研究である。本研究は、2018 年度公益財団法人クリタ環境科学振興財団の研究助成を受けたものである。また、本研究の一部は、科研費(若手研究 B (No. 17K14371)) の支援を受けている。

参考文献

- (1) T. Fukasawa, et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 197802 (2005).
- (2) J. S. Hansen, et al., Phys. Rev. Lett, **116**, 237601 (2016).
- (3) A. Arbe, et al., Phys. Rev. Lett., **117**, 185501, (2016).
- (4) T. Iwashita et al., Science Advances **3**, e1603079 (2017).
- (5) S. Saito and I. Ohmine, J. Chem. Phys. **101** 6063 (1994).