

分子動力学法を用いた水の誘電緩和曲線の再現

八木原研究室 6BSP3210 志村 朋也

背景・目的

本研究室では、水素結合について分子動力学(Molecular Dynamics)法を用いて解析してきた。一方、広帯域誘電分光法を用いた水構造の緩和現象の測定から、水素結合の付け替えの速度過程が分子の動的挙動を支配する分子機構だとわかってきた。本研究では、分子動力学法シミュレーションの結果から誘電緩和曲線を求め、測定結果と相補的に利用できるか検討する。

そこで、水分子を用いた分子動力学シミュレーションの結果得られた双極子モーメント間の時間相関を用いて、Coleの緩和理論から緩和曲線を数値的に求める。

分子動力学法 (Molecular Dynamics Method)

- ・コンピュータを用いた分子シミュレーションの技法の一つ。
- ・分子間の相互作用を取り入れた運動方程式を数値的に計算する。
- ・分子の動的振る舞いの時間変化を逐次的に調べることができる。

<Velocity verlet 法>

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)}{2m_i} \Delta t$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

<周期境界条件>

シミュレーションを行う空間(セル)の周りに同じセルの存在を仮定し、かつ、セルから出ていった分子が反対方向からセル内に補充されると考えて数値計算のリソースを節約する。

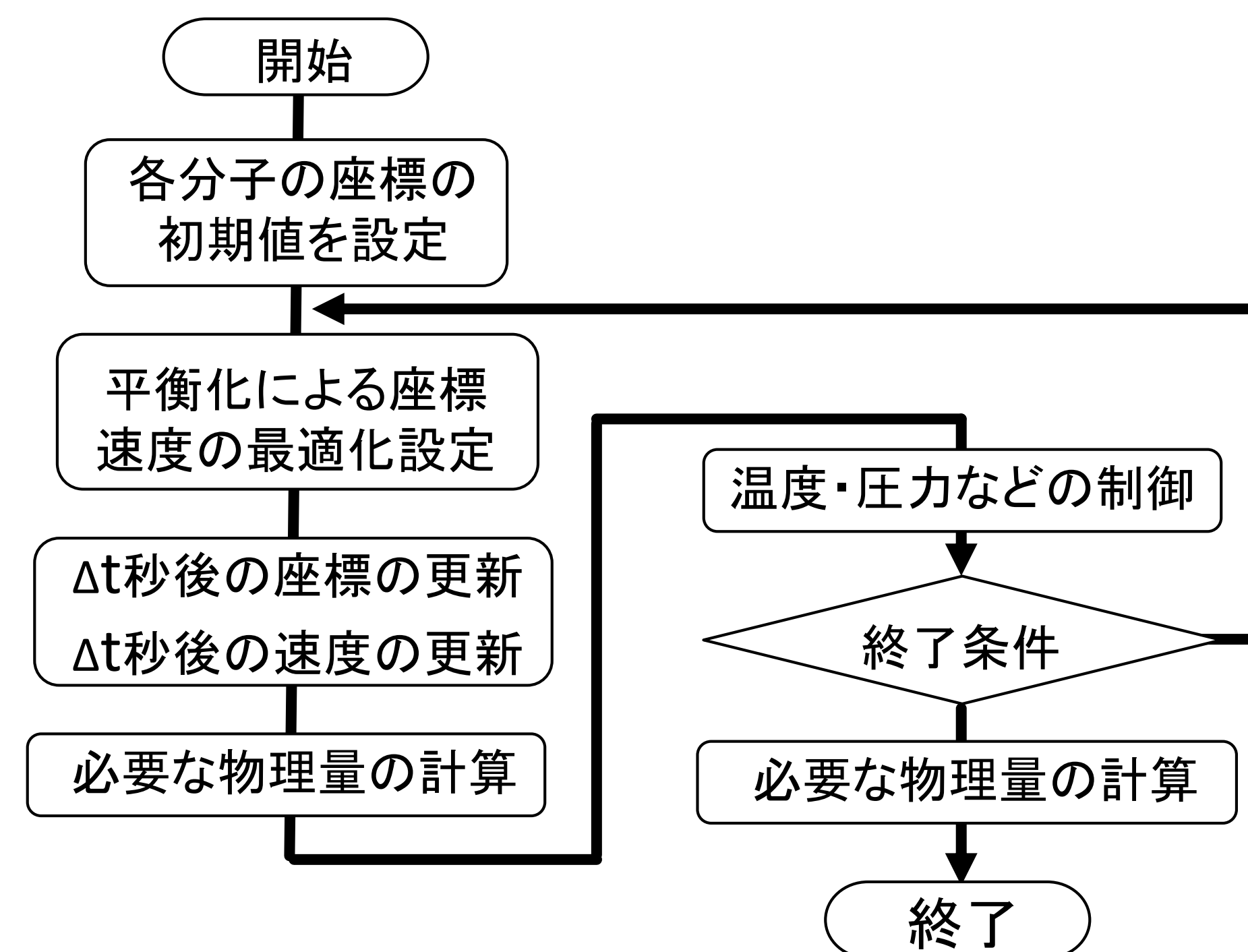


Fig.1. Flowchart for molecular dynamics simulation

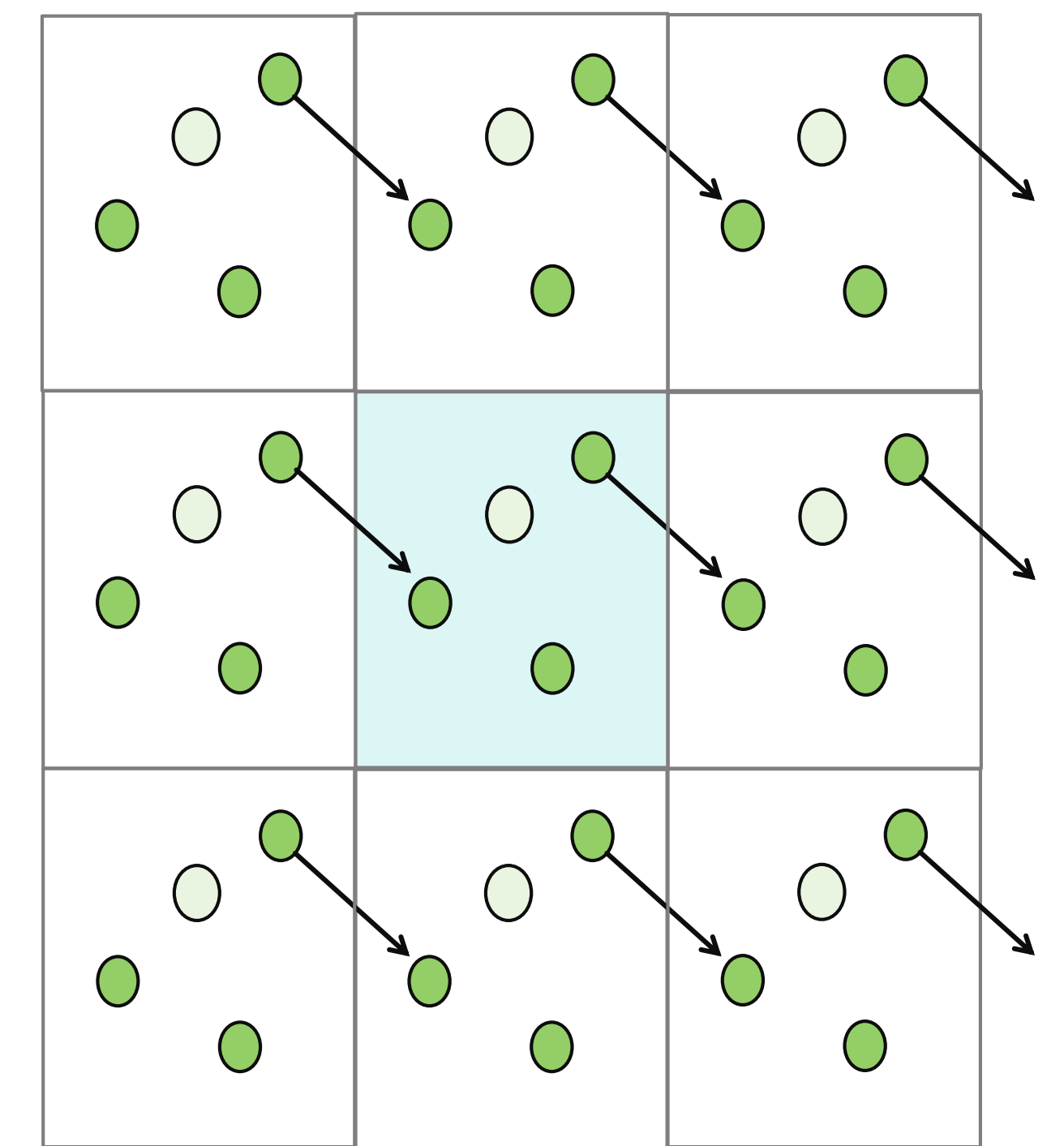


Fig.2. Schematic diagram of periodic boundary condition

実験方法

シミュレーションには、東海大学総合情報センターのDiscovery Studio 2017 R2(BIOVIA)を用いた。双極子モーメントを求めるには、VMD version 1.9.3を用いた。

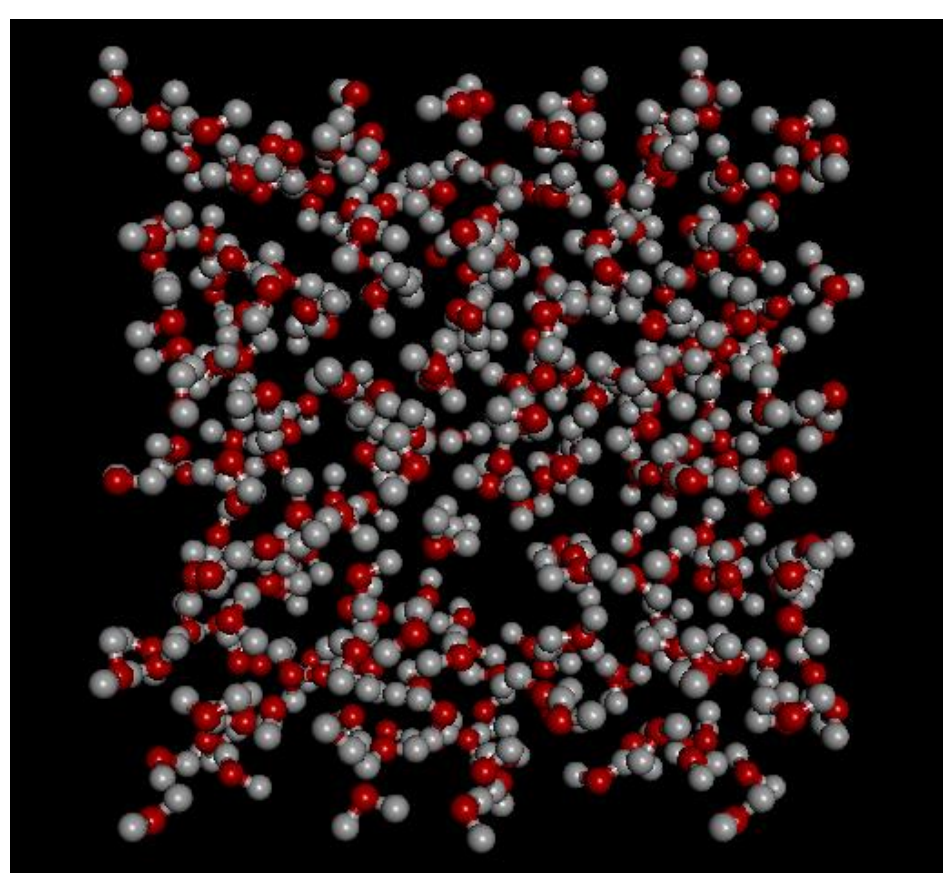


Fig.4. Molecular dynamics simulation for water by Discovery Studio

[シミュレーション条件]

- ・総数281個
- ・追跡分子数：10個
- ・シミュレーション時間：10ps
- ・記録間隔：0.1ps
- ・力場：CHARMm
- ・セル形状：立方体
- ・アンサンブル：NPT
- ・セル体積： $8.29 \times 10^3 (\text{\AA m})^3$
- ・セル内圧力：1.0atm
- ・セル内温度：300K
- ・水分子密度： $1.01 \times 10^3 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- [近似・効率化]
- ・Particle Mesh Ewald method
- ・SHAKE method

結果・考察

N個の水分子の永久電気双極子モーメント間の動的相関関数 $\phi(t)$

$$\phi(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mu_i(t) \cdot \mu_j(0) \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \mu_i(t) \cdot \mu_i(0) \rangle}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mu_i(0) \cdot \mu_j(0) \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \mu_i(0) \cdot \mu_i(0) \rangle}$$

($i=1,2,\dots,N, j=1,2,\dots,N$)

モデル関数(単一指数関数)

$$\phi(t) = \nu \exp(-t/\tau)$$

τ :緩和時間

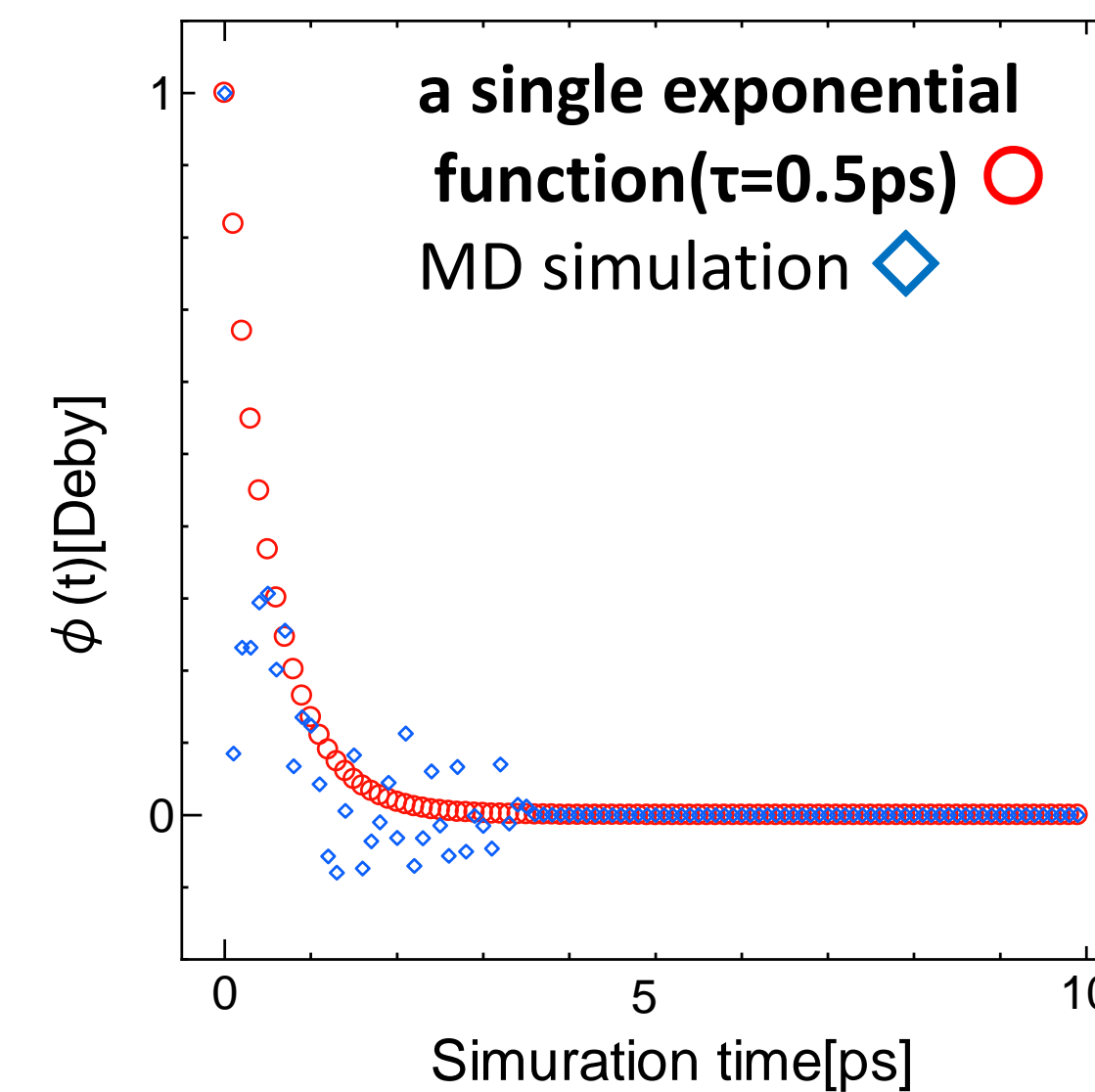


Fig.5. Debye function expressed by auto-and -cross correlation for water

Fig.5.では、モデル関数およびシミュレーション結果をプロットした。

- ・MDによる双極子モーメント間の相関関数の値は時間経過とともに減衰している。
- ・プロットはモデル関数の周辺に分散している。

- ・求めた相関関数は系全体のうち10分子に関するものなので、分子間の相関がすぐに崩れてしまった。

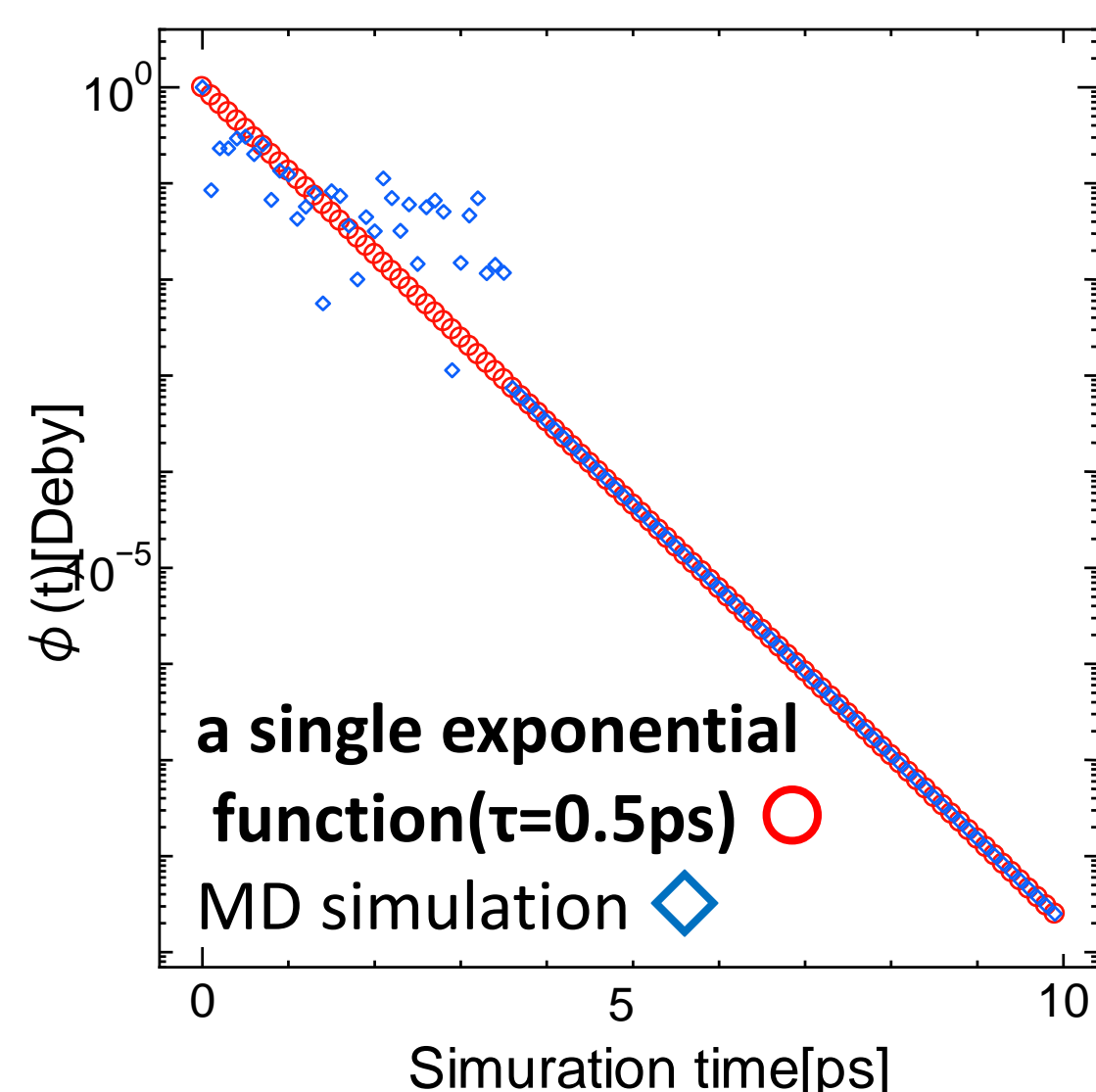


Fig.6. Semi-logarithmic plot of the deby function

Fig.6.では、モデル関数とシミュレーション結果を、縦軸を対数として値をプロットした。

- ・モデル関数の緩和時間を0.500psとしたとき、MDの結果と一致している点が多く見られた。

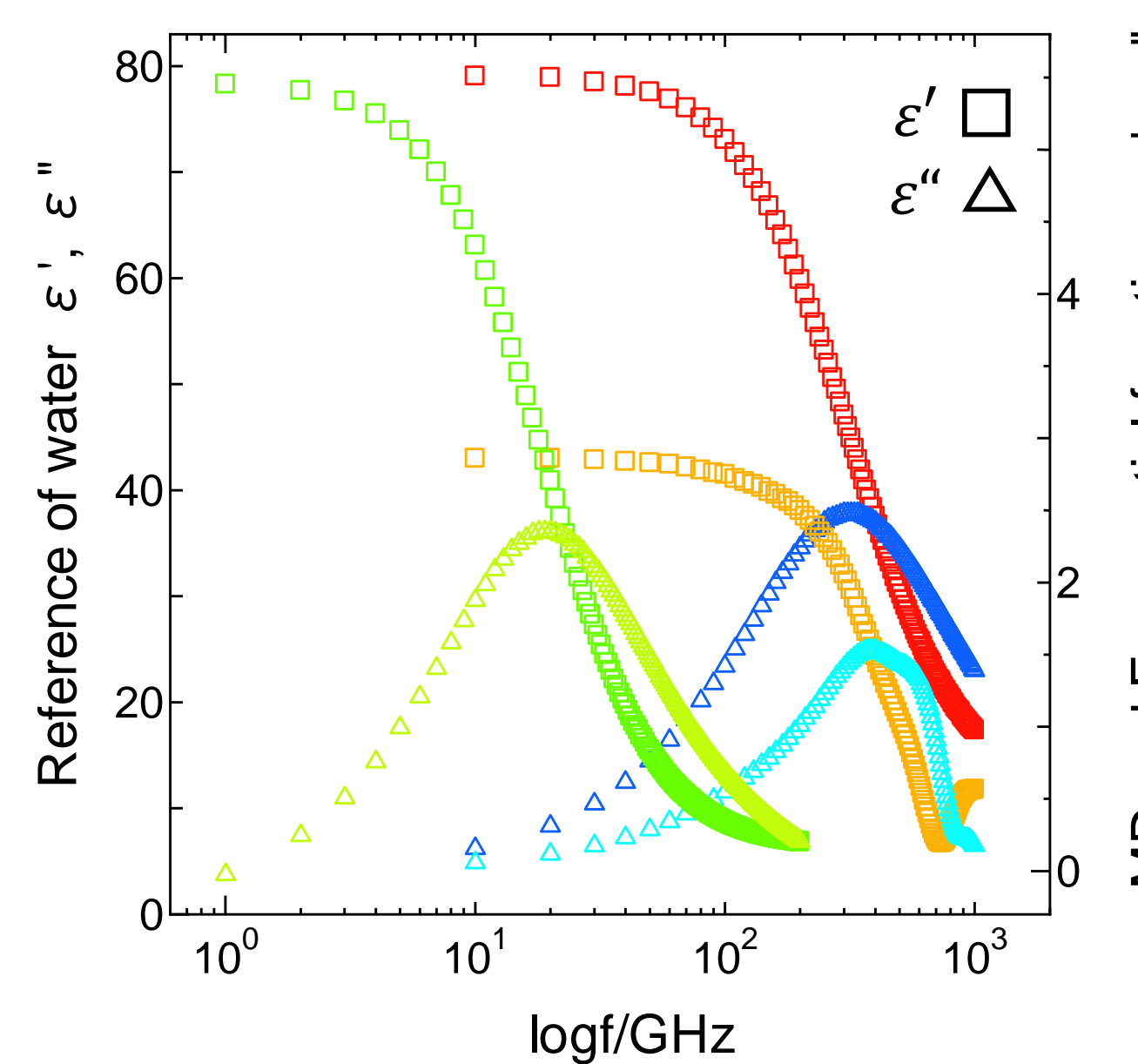


Fig.7. Dielectric relaxation curves for water

Fig.7.は Fig.5のラプラス・フーリエ変換を用いたCole理論で求めた誘電緩和曲線を示す。 $\epsilon^* = L[-\phi(t)]$ (ϵ^* : 複素誘電率)

- ・モデル関数：実部□, 虚部△, MD結果：実部□, 虚部△, 文献値：実部□虚部△として表した。

- ・モデル関数およびMD結果をスケールリングして文献値と比較した結果、得られた緩和曲線の形は文献値と類似していた。
- ・ピーク値の違いは系全体に比べて10分子間の相互作用が弱いために生じたことと、実効温度のずれのためと考えられる。

まとめ・今後の展望

- ・水分子を用いた分子動力学法の結果から誘電緩和曲線を得るための手順を確認できた。
- ・分子10個では、文献値とMD結果に緩和時間の値の違いが見られた。

- ・今後は系全体の相関関数を用いて誘電緩和曲線を求め、得られる緩和パラメータを文献値と比較する。また、パラメータの相対的变化を用いた水素の組成比依存性などの相互作用の解析手法へ応用を工夫する。

参考文献

- [1] 宮本 陽介 “分子動力学法による水溶液中の水分子ダイナミクスと水素結合ネットワーク” 2015年度修士論文
 - [2] Evaluation of Dielectric Behavior by Time Domain Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry, Vol.79, No14, Robert H.Cole, 1945
 - [3] Dielectric Properties and Molecular Behaviour, Van Nostrand Reinhold inc.U.S. 1969
 - [4] コンピュータシミュレーションの基礎, 化学同人, 岡崎進 吉井範行, 2000
 - [5] Computer Simulation of Spin, Shin YAGIHARA, Masaki YAMADA and Naoki SHINYASHIKI, 1998
 - [6] High frequency permittivity and its use in the investigation of solution properties, J. Barthel and R. Buchner, 1991
- <アプリケーション>
VMD version 1.9.3 (配布サイト, <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>)