分子動力学法による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、液体状態の水について分子動力学(MD)法を用いた解析を行ってきた[1].また、広帯域誘電分光法(BDS)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速度が分子の動的挙動を支配する分子機構だと判ってきた.

本研究では、水分子を用いたMD法によるシミュレーション結果から、時間応答関数として各分子の双極子モーメント間の自己・相互相関関数を求め、線形応答理論[3]に基づいて時間応答関数から誘電緩和曲線を求めた.また、誘電緩和曲線から得られた緩和パラメータと実験結果に基づいた文献値[3]と比較し、相補的に取り扱えるかどうかを検討する.

【実験と解析】シミュレーションツールにはDiscovery studio 2017 R2 (Biovia ,東海大学総合情報センター, 以降DS)を用いた.シミュレーション条件を以降に示す; 試料: 水分子(962個,2237個), 水モデル: TIP3P, 力場：CHARMm, 周期境界条件: あり, 分子間相互作用計算: Particle Mesh Ewald(PME)法.



Temperature[K]

Fig.1.TIP3P型水分子の密度に対する温度

Density[]

水分子962個を用いたシミュレーションでは、温度: 100K～300Kの間を5Kごとに設定してシミュレーションを行った. Heatingフェーズの開始温度を到達温度より50K高くして降温過程のシミュレーションを行った.系を1atmのNPTアンサンブルと定義して、10ps間の分子の軌跡について1psごとにサンプリングを行った.

水分子2237個を用いたシミュレーションでは、25℃相当の温度に設定し、系をNPTアンサンブルとしてシミュレーションを行った後、系をNVTアンサンブルとして再定義して次の条件で軌跡のサンプリングを行った; サンプリング時間: 100s, サンプリング間隔1ps.

次に水分子962個のシミュレーション結果から得られるセル体積と分子数からTIP3P型水分子の密度の温度依存性を求めた.

Fig.2.TIP3P型水分子とモデル関数の

　誘電緩和曲線



さらに、水分子2237個のシミュレーション結果から得られた全分子の位置座標を用いて、各双極子モーメント間の方向相関関係を時間応答関数として求めた。その後、時間応答関数をラプラス・フーリエ変換し、誘電緩和曲線を求めた.

【結果・考察】水分子962個を用いたシミュレーション結果から190Kのとき、密度が最大になったことが判った.シミュレーションから得た密度を、密度の最大値で規格化した.規格化した値と温度を図1に示す.TIP3P型の水分子の密度が0.96になるときの温度は255Kであるから換算温度は0.342だと判った.また、文献値[4]から密度の最大温度を277Kとし、密度が0.96であるときの換算温度は0.336だった.したがって、TIP3P型の水分子の温度依存性は実際の水の密度の温度依存性と一致していることが判った.また、298Kのときの換算温度がTIP3P型水分子と一致するとき、TIP3P型水分子の25℃相当の温度は204Kと定義できる.低温側の密度は過冷却による密度の温度依存性が確認された.

次に水分子2237個でシミュレーションを行った結果から得られた誘電緩和曲線(〇)と水の緩和モデルとして緩和時間8.27psのデバイ型緩和曲線(△)を図2に示す.モデル関数と比べて、実部の緩和強度が小さいことが判った.また、シミュレーショでは誘電損失の割合が小さいことが判った.TIP3P型の水が急激に冷却されたことで、分子運動が安定化するためには、分子運動の平衡化プロトコルに要した時間よりもさらに時間が必要だと考えられる.

【参考文献】

[1]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, 宮本陽介, 修士論文, 2015

[2] Evaluation of Dielectric Behavior by Time Domain Spectroscopy, The Journal of Phys. Chem, Vol, 79, No, 14,

R. H. Cole, 1945

[3] High frequency permittivity and its use in the investigation of solution properties, Pure &App, Cherm, Vol. 63, No. 10, pp. 1473-1482, J. Barthel and R. Buchner, 1991

[4] The anomalous behavior of the density of water in the range 30 K < T < 373 K, Francesco Mallamace, Caterina Branca, Matteo Broccio, Carmelo Corsaro, Chung-Yuan Mou, and Sow-Hsin Chen, PNAS November 20, 2007 104 (47) 18387-18391