

## 河村プログラムによる純水と NaCl 水溶液の高圧下での分子シミュレーション

## Molecular dynamics simulations of pure water and aqueous NaCl solutions at high pressure by Kawamura program

# 熊谷 仁孝 [1]

# Yoshitaka Kumagai[1]

[1] 京大・理・地物

[1] Geophysics, Kyoto Univ

## はじめに

水は地球内部に存在する揮発性成分でもっとも主要な物質で、地球内部のあらゆる現象に大きく関わっている。過去の研究で、高温高圧条件での純水の  $3200 \sim 3600 \text{cm}^{-1}$  付近の伸縮振動スペクトルのラマン散乱が調べられ、純水は圧力の上昇により構造変化を起こすと提案された (Kawamoto, Ochiai, Kagi, *Journal of Chemical Physics* 2004)。これによると、室温の水では  $0.4 \text{GPa}$  付近で低密度の水から高密度の水へと構造変化が起こっていると考えられている。一方、地球内部に入り込む水は海水である。そこで大気圧  $\sim 1 \text{GPa}$  の圧力条件で、室温の純水と海水の主要な溶質である NaCl 水溶液に関して分子動力学法計算を行い、構造の変化は起きているのか、そして構造の変化というのはどのようなものであるのかを調べた。この計算は分子動力学法 (MD) 計算プログラム (東京工業大学 河村雄行、MXDORTO、2006 年版) を用いた。

## 計算内容

純水のデータを水分子 1000 個とし、計算を行った。NaCl 水溶液はこの純水のデータに NaCl を 32 個加えて計算した。また温度は全て  $300 \text{K}$ 、圧力は大気圧から  $1 \text{GPa}$  まで  $0.1 \text{GPa}$  刻みで計算を行い、 $0.3 \sim 0.5 \text{GPa}$  の圧力範囲では  $0.02 \text{GPa}$  刻みで計算を行った。今回の MD 計算では、O-O 原子間の二体相関関数と密度や水素結合角、共有結合角を見た。二体相関関数とは任意の 2 種の原子の相関と距離との関数である。二体相関関数のピーク位置や波形の変化から構造の変化を議論することができる。また純水、NaCl 水溶液双方の結果を比較し考察を行った。

## 結果

純水についても NaCl 水溶液についても、二体相関関数と密度について同様のパターンの変化がみられた。まず密度は圧力とともに上昇していった。圧力上昇に対して密度は上に凸のカーブを描きながら上昇しており、密度の明確な変化点はみられなかった。次に O-O 原子間の二体相関関数は圧力の上昇に伴い波形に変化が生じていた。大気圧では  $2.8$  付近に水素結合を表すピークがあり、次に  $4.5$  付近にピークの出る波形だったが、圧力上昇に伴い  $4.5$  付近のピークがなくなっていき、新たに  $3.3$  付近にピークが出てきた。この  $4.5$  付近のピークは水分子が四面体的に水素結合していることを示し (Salah et al, *J.Phys.Chem*, 2006)  $3.3$  付近のピークは嵌入構造という高圧の氷にみられる分子の連なりが嵌め合わさったような構造を示しており (Saitta and Datchi, *Phys. Rev*, 2003) 嵌入構造は四面体構造よりも密な構造を示している。つまり圧力上昇に伴い、水分子の四面体構造が壊れ、より密な嵌入構造をとるのである。しかし変化は連続的に起こっており、はっきりとした変化点はみられなかった。

水分子の水素結合角は圧力上昇に伴い減少していく。水分子の共有結合角も圧力上昇に伴い減少していった。しかし密度の変化の様子と違い、カーブを描きながら変化しているのではなく、どちらも「く」の字のような折れ曲がりをもつ  $0.3 \sim 0.4 \text{GPa}$  の間に持った変化をしていた。この折れ曲がっているところが水になんらかの変化が起きている痕跡と考えることができる。

最後に純水と NaCl 水溶液、双方の結果の比較を行った。NaCl 水溶液の構造は同じ圧力での純水の構造よりも高圧の状態の構造をしていることがわかった。これは中性子回折法を用いた NaCl 水溶液の実験 (Leberman and Soper, *Nature*, 1995) の結果と一致する。また、圧力が大きくなるにつれ NaCl の構造に与える効果というのは小さくなっていくようである。