

## 4P140

### 溶質分子エネルギー緩和過程における溶媒熱障壁について

(名大院情報科学) ○岡本拓也、長岡正隆

okamoto@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

**【序】**凝集系における溶質分子のエネルギー緩和ダイナミクスはしばしば Kramers-Fokker-Planck 方程式のような粗視化方程式で説明しようと試みられているが、多くの場合、溶質分子のダイナミクスに対する溶媒のダイナミクスへの影響をうまくとり入れることができていない[1]。実際、平衡状態にある溶媒和構造と非平衡状態にある溶媒和構造の物理的・化学的特性は異なっている[2]。本研究では、溶質分子のダイナミクスと溶媒のダイナミクスの関係性について、アンサンブル分子動力学法を用いて調査した。

**【方法】**フッ化水素 HF 1 分子と水 H<sub>2</sub>O 384 分子からなる周期境界系を扱う (図 1)。時刻  $t = 0$  ps で HF 分子を励起し、その後の周囲の溶媒の時間変化を調査する。アンサンブル分子動力学法を用いて、局所的に定義される物理量[2]としての運動エネルギー分布を計算する。エネルギー緩和の初期段階について考察するため、0.1ps の計算をする。内部振動による影響を調査するため、すべての分子モデルはフレキシブルモデルとする。

HF 分子の運動を振動成分・回転成分・並進成分に分離した上で、調査対象とする成分について、その運動量を変化させることにより、励起を表現する。

すべての解析は、HF 分子の固定座標系 (慣性主軸座標系) において行う。

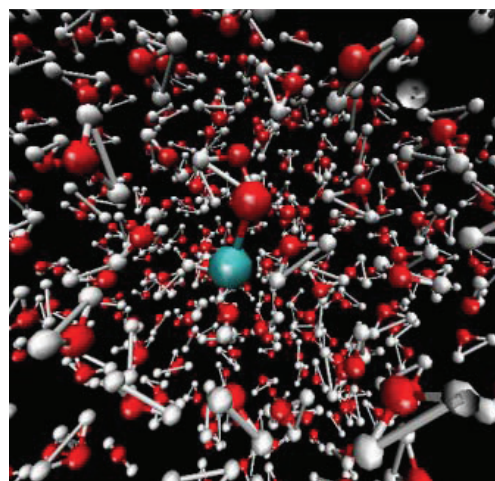


図 1. フッ化水素 HF 1 分子と水 H<sub>2</sub>O 384 分子からなる周期境界系。

**【結果と考察】**まず HF 分子を振動励起した場合について計算したところ、HF 分子のエネルギーはほぼ線形に減衰した。これは、緩和の初期段階であるためであると考えられる。HF 分子に与えた振動エネルギーが  $\Delta E = 10$  quanta の場合と  $\Delta E = 0.1$  quanta の場合について比較したところ、緩和エネルギーの大きさは異なるものの、この傾向は同様であった。

次に、HF 分子を回転励起した場合と並進励起した場合について計算したところ、振動励起の場合に比べて、両者共に緩和速度が約 2 倍速いことが分かった。与えたエネルギーは  $\Delta E = 10$  quanta であり、水素結合を切るのに十分なエネルギーであるため、振動励起の場合と比較して溶媒和構造が大きく崩れる。 $\Delta E = 0.1$  quanta とした場合には、溶媒和構造は保たれるものの、並進励起の場合の緩和速度は他と比べて速くなった。

次に周囲の溶媒について調査した。HF 分子近傍の溶媒和層では運動エネルギーについて複雑な振る舞いがみられたが、HF 分子から離れた遠方領域では単調な増加が見られた。HF 分子近傍では、溶媒は構造を持つが、アンサンブルとしてみたとき、遠方では構造を持たなくなる。この結

果、遠方領域の水分子の単調なエネルギー増加が見られた。近傍におけるエネルギー変化は溶媒和構造のダイナミクスに影響されて複雑である。特に HF 分子の水素原子と強く水素結合している水分子は、 $\text{H}_2\text{O} - \text{HF}$  という錯体の一部として機能しているように見える。このため、HF 分子からこの水分子へのエネルギー緩和は分子内エネルギー緩和のように働き、エネルギーは比較的速く伝わることになる。その他の第一溶媒和層に位置する水分子についても、HF 分子との相互作用は強いため、遠方の水分子と比べると、エネルギー伝搬速度は速いと考えられる。

さらに、水分子の運動エネルギーを振動成分・回転成分・並進成分に分離して評価した。HF 分子を振動励起した場合には水分子の振動成分 (図 2)、回転励起した場合には水分子の回転成分、並進励起した場合には水分子の並進成分の運動エネルギーの上昇が見られた。この解析の結果から、分子固有の振動モードがチャンネルになっていることが窺われる。HF 分子を振動励起させたとき、周囲の水分子はその影響を受けて振動モードが励起され、その運動エネルギーが上昇する。同時に、分子内エネルギーも等分配が成立する平衡状態へ向けて緩和する。

溶媒水分子を剛体モデルである TIP3P モデルとした場合についても計算したところ、HF 分子を振動励起した場合には、HF 分子のエネルギー緩和速度は低下した。HF 分子の振動と結合可能な水分子のモードがないためである。最終的に、HF 分子の振動エネルギーは、水分子の並進エネルギーや回転エネルギーに変換される。

**【まとめ】** 以上のことから、振動励起された HF 分子のエネルギー緩和初期段階では、第一溶媒和層の水分子の振動エネルギーが保たれやすく、熱障壁を形成している可能性が示唆される。HF 分子の振動エネルギーは、第一溶媒和層の水分子の振動成分へ伝播するが、その外側の殻には段階的にエネルギーが伝播されると考えられる。

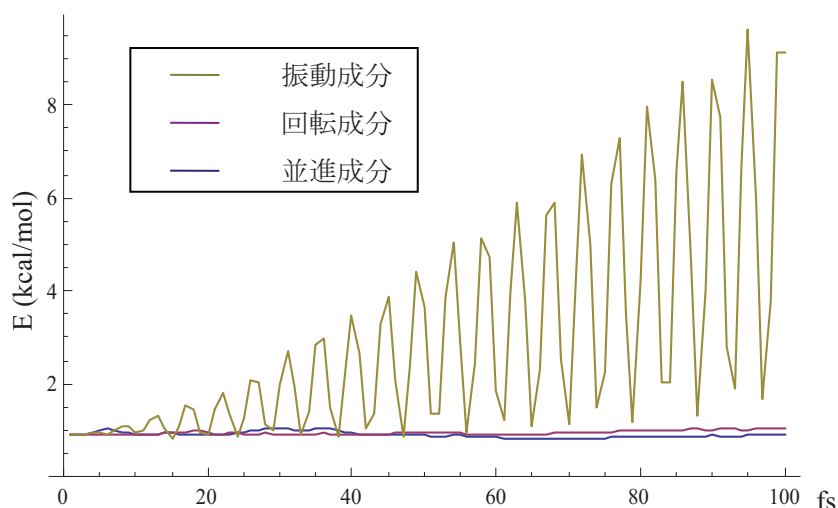


図 2. 振動励起した場合の HF 分子近傍の水の運動エネルギー変化。

#### 【参考文献】

- [1] M. Nagaoka, T. Okamoto, and Y. Maruyama, J. Chem. Phys. **117**, 5594 (2002)
- [2] T. Okamoto, and M. Nagaoka, Chem. Phys. Lett. **407**, 444 (2005)