

金属イオンの水和における動的挙動と環境モード

(静大院・理) ○田中 明德、関根 理香、河合 信之輔

Environmental dynamics in the hydration of metal ions

(Shizuoka Univ) ○Akinori TANAKA, Rika SEKINE, Shinnosuke KAWAI

【序】 水和は、水溶液中の溶質分子の挙動を大きく左右する因子であり、水和の解析は、溶液中の様々な化学現象の理解において重要である。本研究では、金属イオンの周りに水分子を配置した系における水和の動的挙動の解明を目的とし、分子動力学計算によるシミュレーションと、その結果に基づく一般化 Langevin 方程式を用いた理論解析を行う。

【解析】 一般化 Langevin 方程式は、凝縮相のダイナミクスを記述するのに用いられる形式であり、射影演算子を用いた定式化により、平衡状態にある系の物理量の時間変化は常にこの形に書けることが証明されている[1]。

溶液中のイオンの運動の場合には、一般化 Langevin 方程式は以下の形となる。

$$\frac{d^2}{dt^2} q(t) = - \int_0^t \gamma(t-t') \frac{dq(t')}{dt'} dt' + \xi(t)$$

ここで、 $q(t)$ はイオンの位置座標である。右辺第1項は摩擦力をあらわしており、 $\gamma(t-t')$ は摩擦核とよばれる。右辺第2項の $\xi(t)$ は環境から受けるランダム力を表す。

一般化 Langevin 方程式に現れる摩擦項は、イオンの過去の速度に依存する項であり、イオンとその周囲との動的な相互作用に起因している。摩擦項の関数形は、イオンの周囲に存在する溶媒の運動モードを反映していると考えられるので、その関数形を用いて以下のように実効的な環境自由度を抽出する事が可能である[2,3]。まず、数値的に得られた γ を多指数関数でフィットする： $\gamma(\tau) \approx \sum_m a_m \exp(-(\mu_m + i\omega_m)\tau)$ 。振幅 a_m 、減衰の時定数 μ_m 、振動数 ω_m がフィッティングパラメータである。この結果を用いて、以下のように新しい変数 z_m を定義する。

$$z_m = \int_0^t a_m \exp(-(\mu_m + i\omega_m)(t-t')) \frac{dq(t')}{dt'} dt'$$

すると、一般化 Langevin 方程式が以下のような記憶項を含まない方程式と等価になる。

$$\frac{d^2}{dt^2} q(t) = - \sum_m z_m + \xi(t)$$

$$\frac{d}{dt} z_m = -(\mu_m + i\omega_m)z_m + a_m \frac{dq}{dt}$$

ここで導入した新しい変数 z_m は、系の変数 q からの作用 ($a_m \frac{dq}{dt}$) を受けて変化する周囲の環境の運動を実効的に表している変数と解釈することができ、これが系の履歴の記憶を担って、後の時刻の q の運動に影響を与える。

本研究では、分子動力学シミュレーションによって得られた金属イオンの挙動から摩擦核を計算する。まず、シミュレーションによって得られたイオンの並進速度 $v(t) = dq(t)/dt$ の時系列から、速度の自己相関関数 $c(t) = \langle v(0)v(t) \rangle / \langle v^2 \rangle$ を計算する。一般化 Langevin 方程式から、 $c(t)$ と摩擦核 γ との間に以下の関係があることが分かるので、

$$\gamma(t) = -\frac{d^2}{dt^2} c(t) - \int_0^t \gamma(t-t') \frac{dc(t')}{dt'} dt'$$

これを用いて、シミュレーションで得られた速度の自己相関関数から摩擦核 γ が計算される。

【結果】 水溶液中における Na^+ イオンの運動を解析対象とし、1 atm, 300 K の条件下で 10 個の異なる初期条件に対し、それぞれ 1 ns の分子動力学シミュレーションを行った。得られたデータの統計的解析によって、摩擦核を計算した。

図 1 に、得られた Na^+ イオンの摩擦核を示す。この計算結果は、既存の計算[4]と矛盾しないものであった。また、摩擦核の関数形に対して多指数関数による回帰を行った結果、次の式に近似できた。

$$\gamma(\tau) \approx a_1 \exp(-\mu_1 \tau) \cos(\omega_1 + \varphi) + a_2 \exp(-\mu_2 \tau)$$

各係数の値は表 1 に示す。この近似関数から、周期 159 fs、時定数 67 fs の減衰振動モード、時定数が 43 fs の減衰モード、計 2 個のモードが見出された。当日は、これらのモードの分子論的描像を考察する予定である。

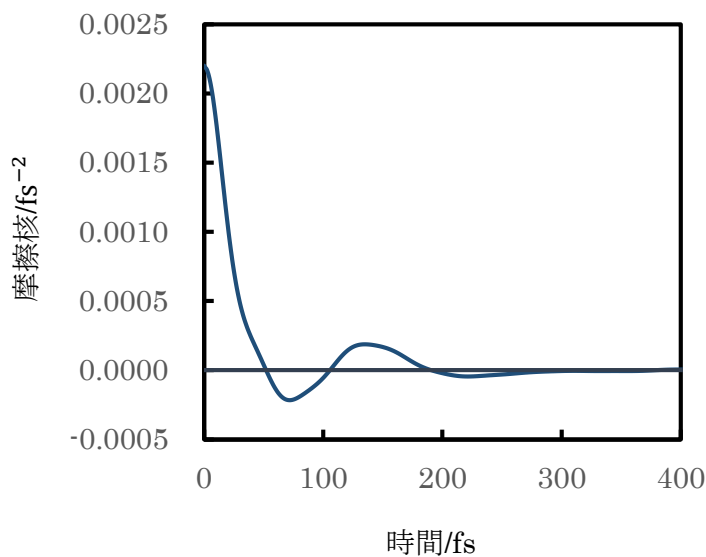


図 1. Na^+ イオンの摩擦核

表 1. 各モードのパラメータ

減衰振動モード		減衰モード	
a_1	0.0012	a_2	0.00104
μ_1	0.0149	μ_2	0.0232
ω_1	0.0396		
φ	0.271		

- [1] Mori, *Progr. Theor. Phys.*, **33**, 423 (1965); Kubo, *Rep. Progr. Phys.*, **29**, 255 (1966); Zwanzig, “Nonequilibrium Statistical Mechanics”
 [2] Martens, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2516 (2002)
 [3] Kawai and Komatsuzaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 21217 (2011)
 [4] M. Canales and G. Sesé, *J. Chem. Phys.*, **109**, 6004 (1998)