2P033

液体中における時間依存分布関数の分子理論

(京大院工 *，京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット **)

○笠原　健人 *，佐藤　啓文 *,**

Theory of time-dependent pair distribution function in molecular liquids

(Dept. Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ESICB, Kyoto University**)

○ Kento Kasahara*, Hirofumi Sato*,**

【緒言】

液体中における 2 分子の相対運動は，多様な溶液内の動的化学過程を理解する上で最も基本的な要素の一つである．例えば，拡散律速反応では二分子の相対運動のダイナミクスが本質的な役割を果たす．この相対運動を特徴付ける相関関数の一つが時間依存分布関数 (time-dependent pair distribution function; TDPDF) であり，2 つの時刻の 2 分子の相対的な配置の相関を記述する．TDPDF を求めることにより，溶液内における分子間の水素結合寿命 [1] や，細孔内での分子輸送 [2] などについて，より直感的な理解が可能になることが期待される．

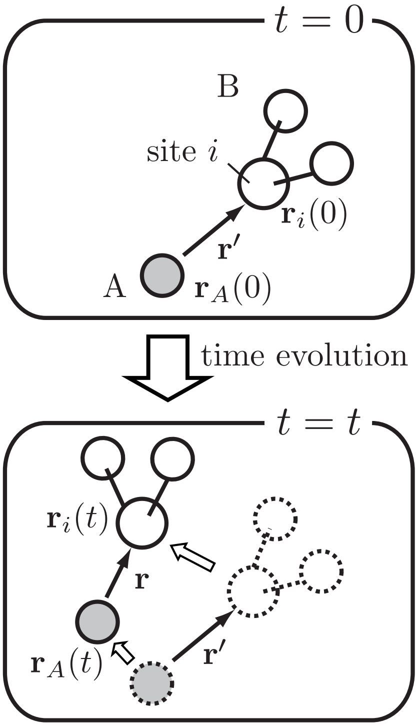

Fig. 1: 時間依存分布関数 (TDPDF) の概念図.

液体構造の時間発展を記述する別の相関関数として van Hove 相関関数 (動的構造因子) があり，空間的に固定した視点から眺めた溶媒分布の時間変化を表す．この関数に関する定式化は現在に至るまで精力的に行われている [3]．一方，TDPDF に関しては，van Hove 相関関数に比べて定式化が遅れているのが現状であるが，近年，Chong らは Zwanzig-Mori 射影演算子法を用いて，分子を球で近似した液体 (単純液体) における TDPDF に対する厳密な一般化 Langevin 方程式を導出した [4]．分子の形状を考慮した液体 (分子性液体) に関する定式化は，分子内自由度の取り扱いの複雑さのため未だなされていないが，分子の個性に由来する多様な化学過程に適用するためには，分子性液体への理論の拡張は不可欠であると考えられる．そこで，本研究では，一般化 Langevin 方程式と液体の統計力学理論に基づき，相対運動ダイナミクスの分子理論の開発を行う．

【理論】

系として，分子 A と B (サイト数 N) と無限個の溶媒分子からなる液体系を考える．分子 A(位置 $\mathbf{r}_A$，速度 $\mathbf{v}_A$) 周囲の分子 B の i サイト (位置 $\mathbf{r}_i$，速度 $\mathbf{v}_i$) に関する TDPDF $G_{ii}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t)$ は次式で定義される．

$$G_{ii}\left(\mathbf{r},\mathbf{r}',t\right) \equiv V\left\langle \delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{Ai}\left(t\right)\right)\delta\left(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_{Ai}\left(0\right)\right)\right\rangle . \quad (1)$$

ここで，$\mathbf{r}_{Ai}(t) \equiv \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_A(t)$，$V$ を系の体積と定義した．$\langle\,\rangle$ は統計力学平均を表す．$G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ は，時刻 $t = 0$ でサイト i が A から眺めて $\mathbf{r}'$ に存在し，それが時刻 $t = t$ で $\mathbf{r}$ に存在する確率を表す (Figure 1)．TDPDF に関する一般化 Langevin 方程式を導くために，運動変数 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ として，

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \equiv \left[\begin{array}{cc} \boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}, t) & \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \end{array} \right]^T, \tag{2}$$

を採用する．T は転置を表す．$\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}, t)$，$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ は密度場，current 場であり，それぞれの i 成分を次式で定義する．

$$[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}, t)]_i = \rho_i(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Ai}(t)), \quad [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)]_i = \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}_{Ai}(t)\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Ai}(t)). \tag{3}$$

$\mathbf{v}_{Ai}(t)$ はサイト i の相対速度である．ベクトルの内積を $(A, B) \equiv V\langle AB^\dagger \rangle$ ($\dagger$ は随伴) で定義すると，相関関数行列 $\mathbf{C}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \equiv (\mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \mathbf{A}(\mathbf{r}', t))$ に関する一般化 Langevin 方程式が射影演算子法により与えられる．

$$\frac{d}{dt}\mathbf{C}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = -\int d\mathbf{r}''\, i\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')\,\mathbf{C}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}'' \int_0^t d\tau\, \mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - \tau)\,\mathbf{C}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \tau). \tag{4}$$

$i\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は collective frequency, $\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ は memory 関数である．$i\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は $\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})$，$\mathbf{j}(\mathbf{r})$ に関する static な相関関数を計算することにより具体的な表式を導出することが出来る．

相関関数行列 $\mathbf{C}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ の $(\rho\rho)$ 成分が TDPDF 行列 $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ である．さらに，$(j\rho)$ 成分 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \equiv (\mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}'))$ に注目し，$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$，$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ に関して式 (4) を書き下すと次式のようになる．

$$\frac{d}{dt}G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = -\nabla \cdot \mathbf{H}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t), \tag{5}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\mathbf{H}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = &- \frac{k_{\mathrm{B}}T}{m_A}\left[\nabla G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) + \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)\,\nabla U_i(\mathbf{r})\right] \\ &- \frac{k_{\mathrm{B}}T}{m_i} g_i(\mathbf{r}) \sum_l \int d\mathbf{r}''\, \nabla w_{il}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')\, g_l^{-1}(\mathbf{r}'')\, G_{li}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', t) \\ &- \sum_l \int d\mathbf{r}'' \int_0^t d\tau\, \mathbf{K}_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - \tau)\,\mathbf{H}_{li}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \tau). \end{aligned} \tag{6}$$

ただし，導出過程で current-current 相関関数の分子 B のサイト間の相関を無視している．これは，それぞれのサイトの並進運動で回転運動を implicit に表現できるという仮定に基づいている [5]．$U_i(\mathbf{r})$ はサイト i に関する potential of mean force, $g_i(\mathbf{r})$ は分子 A 周囲の i の分布関数である．$w_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は分子内相関関数であり，分子の形状を記述する．

単純液体の場合，式 (5)，(6) は Chong らが導出した式と一致する．式 (5), (6) を連立させることで，$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ を消去し，$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ に関して閉じた方程式が得られる．さらに，導出した方程式に Markov 近似や慣性項の無視等の系統的な近似を課すことにより，分布関数 $g_i(\mathbf{r})$，拡散係数を input として，TDPDF を計算可能な枠組みが構築できると考えられる．

【参考文献】

[1] S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock, and P. Hamm, *Chem. Phys.*, **266**, 137 (2001).

[2] V. J. van Hijkoop, A. J. Dammers, K. Malek, and M. Coppens, *J. Chem. Phys.*, **127**, 085101 (2007).

[3] K. Kasahara and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **140**, 244110 (2014).

[4] S. -H. Chong, C. -Y. Son, and S. Lee, *Phys. Rev. E*, **83**, 041201 (2011).

[5] F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4619 (1992).