

## 水溶液中のイオンの拡散における集団運動モード

(静大理) 河合 信之輔

Collective molecular motion in the diffusion of ions in water

(Shizuoka Univ.) Shinnosuke KAWAI

【序】凝縮相における動的現象は、溶媒を含めた多数の原子が協同的に動く複雑な過程である。このような現象を理解する際には、研究のうえで着目する部分(「部分系」と、それ以外の部分(「環境」と)に全系を分割して考えることが有効である。このことは「環境」部分を見捨ててよいということの意味するわけではなく、「環境」は摩擦力や熱的揺動などの相互作用を通じて「部分系」の運動に影響を与えるものである。「環境」の中にどのような運動が存在するかを理解することは着目する現象を理解する上で本質的な重要性をもつ。本研究では、水溶液中のイオンの拡散を例にとり、イオンの並進運動に対する「環境」として働く水分子の集団運動モードを同定し解明することを目的とする。

【解析】全系を部分系と環境に分離したときの記述として、一般化 Langevin 方程式という形が知られている。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、イオンの速度の $x$ 成分を $v_x$ として、一般化 Langevin 方程式は以下の形となる(対称性から、 $y, z$ 方向についても同じである)。

$$\frac{d}{dt} v_x = - \int_0^t \gamma(t-t') v_x(t') dt' + \xi(t) \quad (1)$$

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。この摩擦項は、速度の履歴に依存する「記憶項」の形をしており、イオンと周囲の環境との間の動的な相互作用を表している。すなわち、ある時刻 $t'$ にイオンが環境に作用することによって、何らかの運動が環境中に生じ、その効果が後の時刻 $t$ にイオンが環境から受ける力に現れるというものである。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。

最近、我々はこの摩擦核の情報を用いて、環境中に存在する運動モードを実効的に取り出す手法を定式化した[2]。まず、数値的に得られた $\gamma$ を多指数関数でフィットする： $\gamma(\tau) \approx \sum_m c_m \exp(i\alpha_m \tau)$ 。振幅 $c_m$ (複素数)、減衰の時定数 $\text{Im } \alpha_m$ 、振動数 $\text{Re } \alpha_m$ がフィッティングパラメータである。この結果を用いて、次のように新しい変数 $X_m$ を定義する。

$$X_m(t) = -c_m \int_0^t \exp(i\alpha_m(t-t')) v_x(t') dt' + \int_0^{+\infty} k_m(t-t') \xi(t') dt' \quad (2)$$

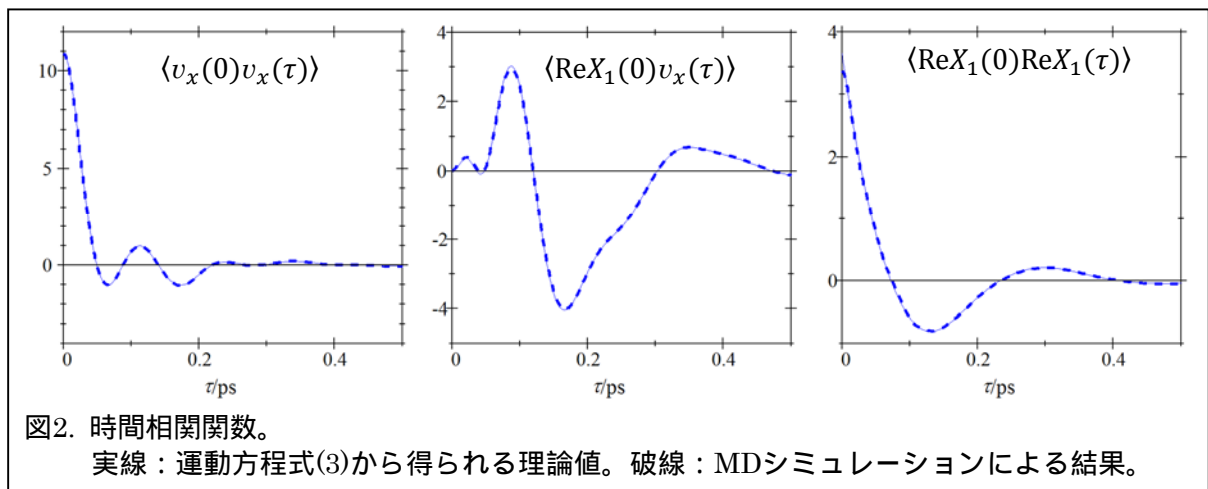
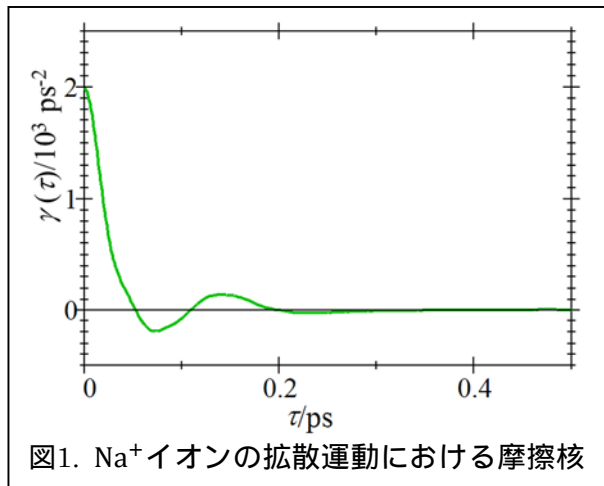
ここで、 $k_m(t-t')$ は[2]の手法で構成される積分核であり、 $\{c_m, \alpha_m\}$ から一意に定まる。式(2)で定義される $X_m$ を用いると、一般化ランジュバン方程式(1)は次のように過去への依存が無い方程式に書きなおせる：

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} v_x &= \sum_m X_m \\ \frac{d}{dt} X_m &= i\alpha_m X_m - c_m v_x + b_m \eta(t) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで $\eta(t)$ は白色ノイズである。部分系と環境との動的な相互作用を表す記憶項が無くなった代わりに変数の数が増えた形になっているので、この新しい変数 $X_m$ は、環境中に存在する動的な自由度を実効的に表しているものと考えることができる。膨大な数の粒子から成る系を、まず一般化ランジュバン方程式の形に書いた後に、上記の変数 $X_m$ を用いた形に直すことで、本来の粒子数よりも圧倒的に少ない数の変数 $X_m$ で系の運動を実効的に記述することが可能である。

**【結果】**水溶液中における $\text{Na}^+$ 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。得られた $\text{Na}^+$ イオンの摩擦核を図1に示す。多指数関数による回帰を行った結果、この摩擦核は3個の指数関数で十分に表現できることが分かった（決定係数 $R = 0.9992$ ）。このことは、水溶液中の $\text{Na}^+$ イオンの拡散運動が、3個の環境モードとの相互作用を考慮すれば十分に記述できることを示唆している。

運動方程式(3)が実際に $\text{Na}^+$ イオンの拡散運動の良い記述になっていることを確かめるために、式(3)から理論的に計算される時間相関関数  $\langle v_x(0)v_x(\tau) \rangle$ 、 $\langle X_m(0)v_x(\tau) \rangle$ 、 $\langle X_m(0)X_{m'}(\tau) \rangle$ と、シミュレーションから得られた時系列 $v_x(t)$ と式(2)を用いて同じものを計算した結果を比較した。結果の一部を図2に示す。良い一致が得られたことから、確かに運動方程式(3)はこの系の良い記述となっていることが分かる。



- [1] Mori, *Progr. Theor. Phys.*, **33**, 423 (1965); Kubo, *Rep. Progr. Phys.*, **29**, 255 (1966); Zwanzig, "Nonequilibrium Statistical Mechanics"  
[2] Kawai, *J. Chem. Phys.*, **143**, 094101 (2015)