

(名大院人情) ○岡本拓也、長岡正隆

【序】 熱力学的極限のもとで平衡統計力学や流体力学が成功してきた。一方、粒子の大きさが見える系の問題は個別に議論されており¹⁾、非熱力学的極限の平衡・非平衡統計力学は完成していない。我々はこれまでにKramers-Fokker-Planck(KFP)方程式を基礎方程式として分子内や分子間に関する非平衡性を調査してきた。分子内緩和現象に対しては分子内自由度を考慮した方法を提案し²⁾、溶質-溶媒間緩和現象に対しては熱力学的ポテンシャルを導入した³⁾。本研究では、溶媒和構造と溶質から溶媒への緩和過程について分子動力学(MD)法を用いて調査した。対象として熱力学的極限が明らかに成立せず、かつ、現象の単純な系として水中の二原子分子系を取り扱う。極性の対照的な一酸化炭素(CO、振動数 2170 cm⁻¹)およびフッ化水素(HF、振動数 2998 cm⁻¹)を用いた。

【理論】 凝集系の溶質分子ダイナミクスは次の基準座標表示 KFP 方程式で取り扱うことができる²⁾。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + L_{rs}^{(q)} L_{st}^{(p)} p_t \frac{\partial f}{\partial q_r} - L_{rs}^{(p)} L_{ts}^{(q)} \frac{\partial \tilde{U}(q, p)}{\partial q_t} \frac{\partial f}{\partial p_r} = \frac{\partial}{\partial p_r} \left[\zeta_{rs} f \left\{ L_{ts}^{(p)-1} L_{tu}^{(p)-1} p_u + T \frac{\partial}{\partial p_s} \ln f \right\} \right] \quad (1.1)$$

ここで、基準座標 (p, q) は分子固定座標系でのデカルト座標 (P, Q) と次式で関係付けられている。

$$q_r = L_{rs}^{(q)} Q_s, \quad p_r = L_{rs}^{(p)} P_s \quad (1.2)$$

また、 $\partial \tilde{U} / \partial q_t$ は基準座標系における有効力

$$\frac{\partial \tilde{U}}{\partial q_t} = \frac{\partial U}{\partial q_t} - L_{ts}^{(q)} L_{sr}^{(p)-1} \frac{\partial L_{rg}^{(p)}}{\partial q_h} L_{hu}^{(q)} L_{gm}^{(p)-1} p_m L_{un}^{(p)-1} p_n \quad (1.3)$$

を表す。一方、原子論に立脚して凝集系の溶質分子ダイナミクスを考えると、溶媒分子系はもはや平衡状態の熱力学パラメータでは表現しきれないため、“分子熱浴”として、局所性を取り入れた次の熱力学的表式を提案してきた³⁾。

$$\frac{\partial \tilde{U}}{\partial q} = \frac{\partial U}{\partial q} + \frac{\partial}{\partial q} \eta \ln T_{ex} - F_{ex} - \zeta p_{ex} \quad (1.4)$$

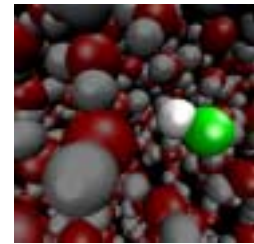
【方法】 計算機実験では水分子に POL3 モデル、二原子分子に調和振動子モデルを用いる(図1)。時間差分は $\Delta t = 0.1$ fs とする。はじめに水分子 384 個と二原子分子(CO または HF)の系を温度一定(300K)でおよそ 1 ns 構造平衡化させた後 10 ps ごとに位置・速度のデータを取り、これをサンプリング計算の初期条件とする。サンプリングは NVE 一定の条件で 1 本 10 ps の計算とする。平衡系と振動緩和過程についてそれぞれ統計量を算出するために 30 本の計算を行い、その軌跡について以下に従って解析する。古典 MD 計算のため、振動励起は二原子分子の振動方向に対して $1 h\nu$ 分のエネルギーに対応する速度を加算することで表現した。

二原子分子に対して分子固定座標系をとり、その原点から 2 Å 毎の距離間隔で 4 層、座標軸 6 方向に空間を分割する。これらの領域に対して 1 ps ごとにパワースペクトルを計算し、その時間発展について調査した。パワースペクトルは次式で定義する。

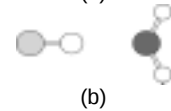
$$P(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \int dt \langle p_i(t') p_i(t'+t) \rangle e^{i\omega t} \quad (1.5)$$

【結果と考察】 スペクトルには3つのピークが現れる(図2)。孤立系の水分子の振動数は 1827、4070、4189 cm⁻¹ であるが、本計算ではこのうち 2 つの O-H 伸縮振動(対称伸縮と反対称伸縮)に関するピーク(2900 cm⁻¹)は重なって現れている。もっとも高い振動数(5600 cm⁻¹)はこの振動モードのおよそ倍の振動数であり、2 つの伸縮の結合バンドである。

300K の平衡系における HF 分子の運動は ab initio 計算による HF-H₂O の最適化構造からは程遠く熱支配的であり、様々な配置をとる(図1)。HF 分子に相互作用している最近接の水分子も 1 ps の間に



(a)



(b)

図1. (a)MD のスナップショット、(b) 最適化構造。

かなりの頻度で入れ替わり、また、水素原子が互いに向き合う構造も現れる。このような状況のため上記の解析方法から断定的結論を導き出すことは難しい。しかしながら、次のような特徴が得られた。

HF 分子に近接する領域では、変角振動(1800 cm^{-1})に関して HF 方向にわずかに強い強度が現れる。この異方性は振動緩和過程だけでなく平衡系にも現れている。HF 分子が作り出す普遍的な溶媒和構造の一つである。振動緩和過程における HF 分子の過剰エネルギーは HF 分子の振動数に近い水の対称伸縮・反対称伸縮を介して水分子に伝搬すると考えられる($t=1\sim 2\text{ ps}$)。このことは水分子に共鳴する振動数を持たない CO 分子の場合、水へのエネルギー緩和が非常に遅いことから予想できる。 $t=2\sim 3\text{ ps}$ では基本モードに代わって二倍あるいは結合モードに対応するスペクトル強度が増大している。また、低振動数強度の増加は大域的運動の励起に対応し、水分子間のエネルギー伝搬を表している。

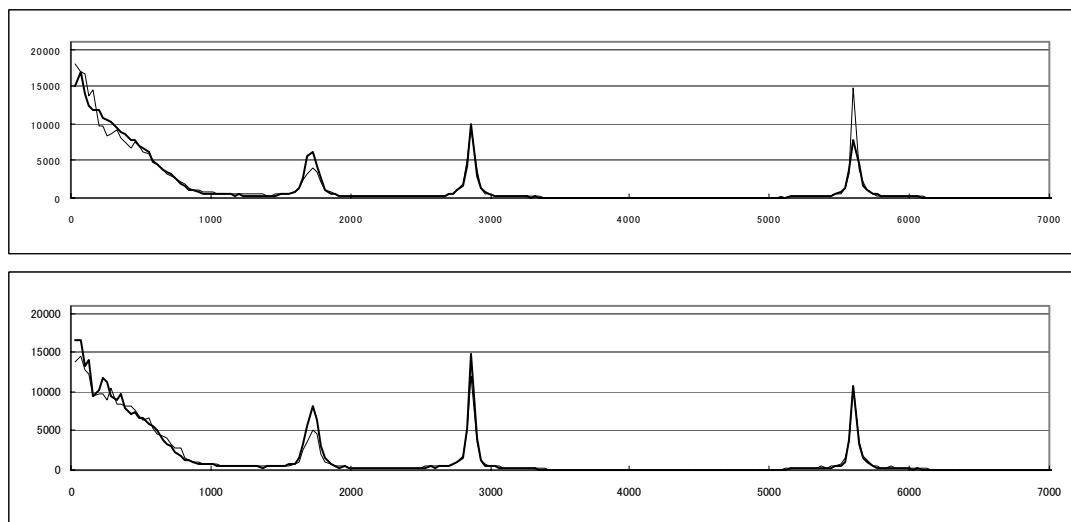


図2. HF-水の平衡系についてのパワースペクトル。1~2ps(上)と2~3ps(下)。太線、細線はそれぞれHF方向の領域、HFに直交する領域のスペクトルに対応する。横軸の単位は cm^{-1} 、縦軸はK。外形が異なるのは軌跡30本の統計平均では不十分であるため。

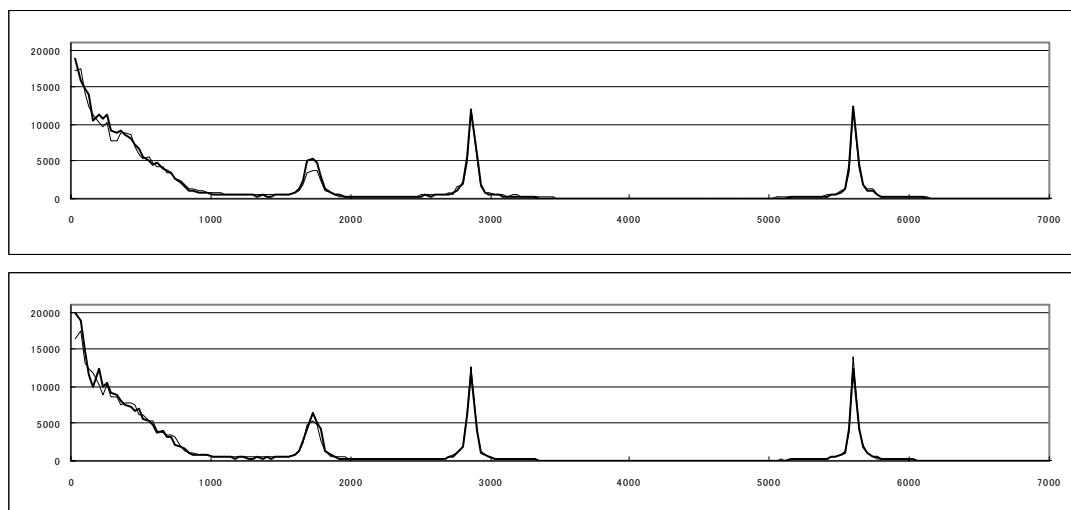


図3. HF-水の振動緩和過程についてのパワースペクトル。1~2ps(上)と2~3ps(下)。初期構造は平衡系の場合と同じものを用いている。

【参考文献】

- 1) 例えば、T. Kasajima, S. Akimoto, S. Sato, I. Yamazaki, Chem. Phys. Lett. **375**, 227 (2003).
- 2) M. Nagaoka, T. Okamoto, and Y. Maruyama, J. Chem. Phys. **117**, 5594 (2002).
- 3) 岡本拓也、岩崎博樹、丸山豊、長岡正隆、分子構造総合討論会 2001 要旨集, 1D14.