

溶液中の分子振動量子力学の計算機シミュレーション

(分子研) 岡崎 進

【序】 溶液中における溶質分子の振動緩和、つまり溶質の振動状態とそれを取り巻く溶媒との間のエネルギー交換は、凝集系における化学反応動力学をはじめとした様々な化学プロセスと深い関わりを持っており、溶媒から溶質へ、そして溶質から溶媒へのエネルギー移動の分子機構の解明は物理化学における主要な課題のひとつとなっている。しかしながら溶液のような自由度のきわめて大きな多体系に対して、時間依存のシュレディンガー方程式に基づいた量子力学の厳密な数値計算を行うことは、現在あるいは近い将来の計算機性能をもってしてもまったく不可能である。そこで、現実問題として許された計算時間内での計算が可能となるように、量子統計力学の助けを借りながらある一定の近似を取り入れて、系の量子動力学を十分な精度で表わすことのできる新たな方法論の展開が必要となる。

ここでは、凝集系における振動状態緩和に対し、経路積分影響汎関数理論、平均場での量子古典混合系近似等を適用しながら我々のグループで最近行ってきた次の三つの研究について概観する。

- (1) 溶液中における溶質分子の振動エネルギー緩和 [1-6]
- (2) 溶液中における溶質分子の振動状態間コヒーレンス消失の動力学、位相緩和 [7]
- (3) 超臨界流体中における振動緩和の動的な分子機構 [8, 9]

なお、(1) (2) については水溶液中の CN^- イオンに話題を絞り、また (3) については無極性流体中の無極性溶質と超臨界水中の親水性溶質について、これらを比較しながら報告する。

【方法】 経路積分影響汎関数理論の適用においては、注目している溶質の伸縮振動以外の水溶液に関するすべての自由度について瞬間構造に対する基準振動解析を行い、これを調和振動子浴として近似した。影響汎関数はキュムラント展開の 2 次の項までを摂動論的に求め、密度行列の計算に際しては求めた影響汎関数の 1 次のキュムラント展開で近似した。これにより、与えられたハミルトニアンに対してすべて解析的な取り扱いが可能となる。エネルギー緩和に関しては初状態として第一励起状態を考え、密度行列の対角項の時間発展に対する解析を行った。また、系の初状態としてコヒーレント状態を選び、密度行列の対角項に加えて非対角項の時間発展を求めた。さらに、本研究における方法論と、従来近似体系である Redfield 理論との対応についても議論する。

一方、量子古典混合系近似においては時間依存のシュレディンガー方程式を注目している振動の自由度一つについて解き、その他の自由度はニュートン方程式に基づいて時間発展させる。このとき、古典系の運動は、量子系に対して時間依存のポテンシャルを与え、非断熱遷移を生じさせる。このとき、古典系にかかる力には Hellmann-Feynman の力を用いる。

【結果および考察】 図 1 に、水溶液中における CN^- イオンの振動第一励起状態の生き残り確率の時間発展の計算結果を示す。この例では 7 ps の緩和時間を示している。この系では、溶質 - 溶媒の線形相互作用、つまり 1-フォノン過程では緩和は生じず、2-フォノ

ン過程、3-フォノン過程等の非線形相互作用においてエネルギーの移動が可能となる。また、緩和に際してどのようなモードの寄与が大きいか、つまり励起エネルギーの散逸経路を影響汎関数理論に基づいた計算から解析した結果、経路については量子溶媒と古典溶媒とで大きな差異はなく、水分子の変角振動が重要な寄与をなしていることが明らかとなった。並進、回転も一定の役割を果たしているが、伸縮振動は直接には関与していない。さらに、基準モード座標から実験室座標への変換により、個々の溶媒分子とのカップリングについても解析を行った。

コヒーレント状態から出発した際の、ある溶質の密度行列の非対角項 ρ_{10} の時間発展を図 2 に示す。振動しながらもその振幅が緩和していく様子がよく示されており、実験においてしばしば観察される量子ビートとコヒーレンスの消失を表している。さらには、このような溶質が多数集まったときに平均量として緩和が早くなる位相緩和も示された。

一方、振動緩和速度の密度依存性について、超臨界流体を溶媒として実験的にも理論的にも多くの研究がなされるようになってきた。密度を気相に相当する密度から液相に相当する密度まで系統的に変化させていくと、振動緩和速度は逆 S 字型の依存性がみられるが、これは中間の密度領域における溶質周辺の局所密度の増加によるものと解釈されている。この緩和速度と局所密度の関係を、溶質溶媒間の衝突の頻度によって説明することもできる。無極性流体中の無極性溶質に関しては、量子古典混合系近似に基づいた計算から得られた軌跡の観察からは、密度の高低にかかわらず分子間の衝突が明確であり、これは binary collision model に対応する。一方、超臨界水中の親水性溶質に対しては、緩和速度は見かけ上溶媒の局所密度に比例し一見 binary collision model に従うが、実際の分子機構はそれとは異なるものであった。詳細は当日議論する。

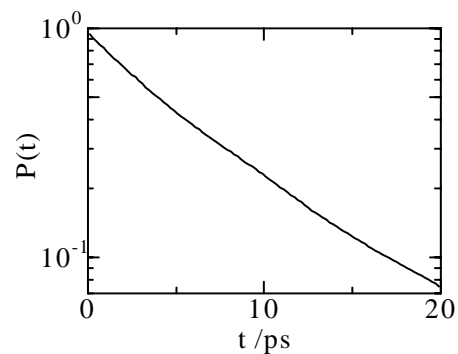


図 1 第一励起状態の生き残り確率。

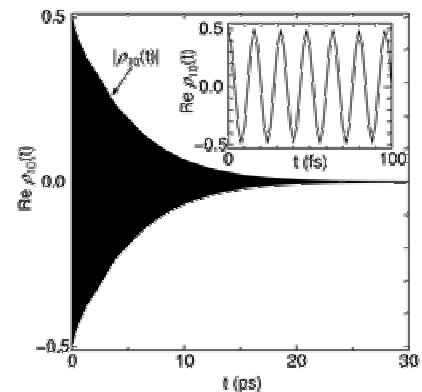


図 2 密度行列の非対角項 ρ_{10} の時間発展。

- [1] S. Okazaki, *Adv. Chem. Phys.* **118**, 191(2001).
- [2] M. Shiga and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **109**, 3542(1998).
- [3] M. Shiga and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **111**, 5390(1999).
- [4] T. Terashima, M. Shiga, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **114**, 5663(2001).
- [5] T. Mikami, M. Shiga, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **115**, 9797(2001).
- [6] T. Mikami and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **119**, 4790(2003).
- [7] T. Mikami and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **121**, 10052(2004).
- [8] M. Sato and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **123**, 124508(2005).
- [9] M. Sato and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **123**, 124509(2005).