

超臨界水中の並進速度相関関数の減衰挙動に対する 溶媒和数依存性と水和・脱水和の効果の分子動力学解析

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 吉田健・魚崎泰弘

目的

超臨界水は環境に優しく安価な溶媒として大きな注目を集めている。超臨界水での反応媒体としての特性の理解には、水の分子レベルの動的性質が基礎となる。超臨界水中では密度の揺らぎが大きく、ほぼ孤立状態の分子から、多くの溶媒に囲まれた分子まで、溶媒和の状態に幅広い分布がある。分子の並進速度の時間変化は近接分子からの力によって支配されているため、水和・脱水和がどのように並進運動を支配するのかは興味深い。本研究では、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて計算した超臨界水の並進速度相関関数に対する動的な溶媒和効果を、最も単純な緩和である指数関数減衰との差異に注目して解析した。さらに、溶媒和数への依存性の解析スキーム (K. Yoshida, et al., J. Chem. Phys. 127, 174509 (2007)) を発展させることで、速度相関関数の分布の効果を分割して解析することに成功した。

内容

水和・脱水和の効果は、速度相関関数 $C_v(t)$ にうねりとなって現れる。うねりを定量的に評価するため、速度相関関数 $C_v(t)$ と、 $C_v(t)$ の緩和時間 τ で減衰する指数関数 $\exp(-t/\tau)$ を参照関数として、差異 $S(t) = C_v(t) - \exp(-t/\tau)$ の時間積分 $\Delta\tau$ を計算した。MD 計算では、水に SPC/E モデル、ソフトウェアは Gromacs 4.0.7 を使い、各条件にて 1.0 ns の計算を行った。トラジェクトリの解析には、自作のプログラムを用いた。計算機は、PC クラスタを用いた。温度は 400-3000 °C、密度は 1.2-0.05 g cm⁻³ で行った。

結果

Fig. 1 に示す $\Delta\tau/\tau$ は、低密度では温度が上昇とともに引力的な水素結合の効果が弱まることにより小さくなる。斥力的相互作用がより支配的となる高密度では、 $\Delta\tau/\tau$ の温度変化が小さいことが明らかとなった。

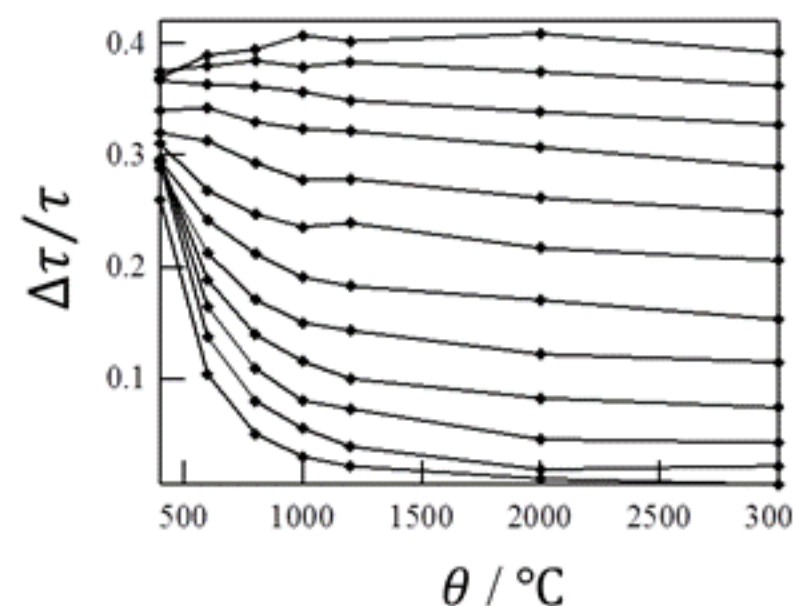


Fig. 1 緩和時間に対する時定数の比 $\Delta\tau/\tau$ の温度依存性 (下から 0.1-1.2 g cm⁻³, 0.1 g cm⁻³ 毎に示す)。