

水中の集団励起とイオンのダイナミックス： 液体の相互作用点モデルに基づく研究

理論研究系分子基礎理論第四研究部門 平 田 文 男

1. はじめに

「化学反応」は分子科学の中心的な命題であるが、中でも溶液中におけるそれは大部分の有機化学反応や生体内反応がそれに該当するように、最も身近な化学反応である。また、例えば、蛋白質のフォールディングも広義の異性化反応であり、この場合も溶媒環境が本質的役割を演じている。一方、その重要性に比べて、溶液内化学反応の理論的記述は極めて遅れた段階にある。化学反応の理論的記述にはふたつの側面がある。ひとつは化学平衡であり、溶液内においては反応始原系と反応生成物の自由エネルギーの差で決まるプロセスである。われわれのグループではこの問題に関して、分子性液体の統計力学と非経験的分子軌道法を組み合わせた新しい方法（RISM-SCF法）を提案し、有機化学反応を含む様々な化学反応の理論的な解析を行ってきた。化学反応のもうひとつの側面は反応速度あるいはダイナミックスであり、これは反応経路全体が関わる極めて複雑な問題である。とりわけ溶液内では反応に関与する分子種（反応始原系、遷移状態、生成系）の変化だけではなく、それに対する溶媒の動的な応答を含む極めて複雑なプロセスであり、当グループはこの問題の解明を究極の目標に掲げて研究を続けている。本稿ではこのような方向への第一歩として、最も典型的な溶媒である水そのものと水中のイオンのダイナミックスについて行った最近の研究について概説する。

本節では当グループの研究を紹介する前に、水のダイナミックスに関わる最近の興味深い実験状況について簡単にレビューしておこう。水の集団励起に

関して比較的最近二つの興味深い報告がなされた。^{1,2)}

一般に、液体中の密度揺らぎの周波数（ ω ）を波数ベクトル（ k ）に対してプロット（分散関係）すると、小さな k の極限で直線関係が得られ、その傾きが音速に対応する。すなわち $\lim_{k \rightarrow 0} \omega = ck$ （ c は音速）である。水の場合、良く知られているように音速は約1500 m/secである。ところが、最近、中性子非弾性散乱実験に基づいて、少し大きな波数ベクトルの領域に通常の音速の約2倍の速度をもつ“新しい音響モード”が存在がすることがフランスのグループによって報告された。¹⁾ この音速は通常の氷の音速と非常に近い値をもっている。実は、以前にStillingerらが分子動力学の方法を使って同様なモードを水中に見い出しており、その研究との関係からその“新しいモード”が水のネットワークの氷様構造のダイナミックスに関係したものであると考えられた。^{1,3,4)} 一方、波数ベクトルの増大に伴うこのような音速の増加は通常の液体（アルゴンや窒素など）でもいわゆる「正の粘弾性効果」として普通に見られる現象であり、別にことさら水だけに特徴的な新しい音響モードと呼ぶ必要はないという反論も出されている。⁵⁾ 問題はそのような二つのモードがどのようにクロスオーバーするかであり、最近、イタリアのグループがX線散乱実験によりこのクロスオーバーが連続的に起きるという報告を行った。⁶⁾ これは「正の粘弾性効果」という描像に近いように思える。この問題の分子動力学による研究はそれほど容易ではない。何故なら、計算時間上、分子動力学はシミュレートする分子数に制約があり、波数ベクトルをあまり小さくすることはできないからで



ある。この問題に最終的な理論的解決を与えるためには非平衡統計力学に基づく解析的な定式化が必要となる。

水のダイナミクスに関するもうひとつの話題はいわゆる「光学モード」に対応する集団励起である。上に述べた音響モード以外の諸々の集団励起の分散関係は $k = 0$ の極限で ω は有限の値をもち、「光学モード」と呼ばれている。イタリアのValauriらは水の分子動力学シミュレーションから得られる動的構造因子 $S(k, \omega)$ の解析通じて分散関係を求めることに成功し、ひとつの光学モードを取り出した。この集団励起は使用された水分子モデルが剛体モデルであることからして水の回転運動に関わるモードであることは明らかである。²⁾

2. 分子性液体のダイナミクス理論と水中の集団励起^{7,8)}

ここで使う理論的な方法は非平衡統計力学の中で重要な位置を占める一般化ランジェヴァン方程式にその基礎をおいている。一般化ランジェヴァン方程式としてよく使われているのはその遅延摩擦項や揺動力項を現象論的な形式で置き換えたものであるが、そのような理論は少なくとも分子レベルでの化学現象の記述には適さない。液体の統計力学の分野では古くから射影演算子の方法によってこの摩擦項や揺動力項を液体の構造（密度相関関数）と関連づける理論が発展しており、いわゆる単純液体（球形の分子からなる液体）に対しては少なくとも定性的には液体のダイナミクスを分子レベルで記述することが可能となっていた。⁹⁾ しかしながら、分子が形をもっている場合、すなわち分子性液体の場合、問題

はそう単純ではない。分子の並進運動だけではなく分子の回転運動が問題になるからである。このような問題に対する直接的な解決は分子座標を位置と配向を含む6次元の座標系で表わすことであり、実際、そのような記述が最も伝統的な方法として発達してきた。^{10,11)} その最も単純な例が位置と配向のそれぞれをFick型の拡散方程式で表現する方法であり、例えば、NMR緩和理論では現在でもそのような記述が使われている。¹²⁾ このような方法は二つの点で化学現象の記述には適さない。ひとつは重心回りの回転を3つの角度座標で表わすことはその関数形を極めて複雑なものにするため多原子分子ではすぐに破綻してしまうからである。（多重極展開を考えると一目瞭然）第2の問題はこのように並進と回転を分割するとどうしてもその間のカップリングを陽に記述する必要が出てくることである。これはもちろんnon trivialな問題である。さらに、化学反応のように分子がその形すらも変えてしまうようなダイナミクスに至っては記述がほとんど不可能になってしまう。筆者は液体ダイナミクス理論のこのような状況进行分析するうちに、分子座標を「位置」と「配向」で表現するという発想そのものを転換する必要があると考えようになった。すなわち、分子のダイナミクスを互いに相関をもって移動する「原子」の「並進運動」と看做してはどうか考えたのである。このような発想から生まれた理論が1992年に*J. Chem. Phys.*に発表した“Site-Site Smolchowski-Vlasov (SSSV)”理論であった。¹³⁾ 実はこの理論の背景には筆者らがこれまで発展させてきた相互作用点モデルに基づく分子性液体の統計力学（RISM理論）

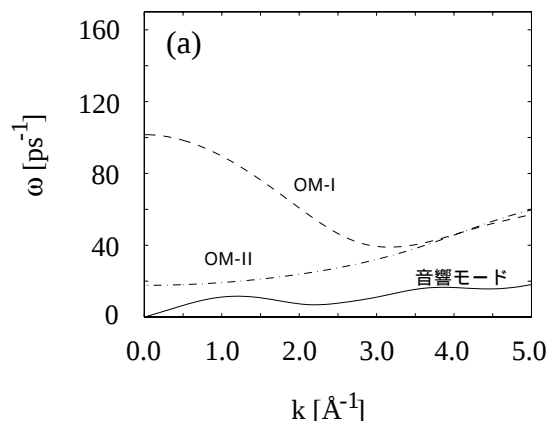
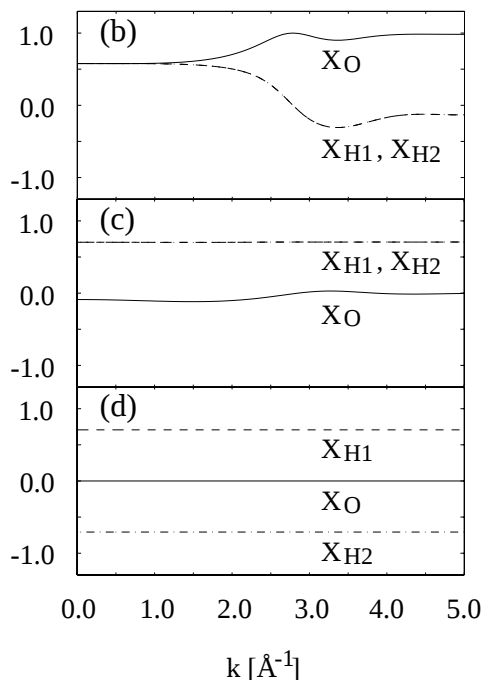


図1 (a) $\langle \omega_k^2 \rangle$ の対角化による基準振動モード。
(b) 音響モードと(c) OM-I モードへの寄与は、
いずれも全 k 領域について $X_{H1} = X_{H2}$ である。
(d) OM-II モードへの寄与は、全 k 領域につ
いて $X_{H1} = -X_{H2}$ である。(b) ~ (d) では、 X_O 、 X_{H1} 、
 X_{H2} は $X_O^2 + X_{H1}^2 + X_{H2}^2 = 1$ で規格化してあ
る。



があり、この理論を一般化ランジェヴァン方程式と結合することにより実現したのである。¹⁴⁻¹⁶⁾

上に述べた液体のダイナミクスに関するモデルと理論を定式化する上で位相空間における運動変数 (Dynamic variables) をどのように選ぶかが本質的な問題になる。この点で特に留意すべきことは、液体の構造理論をどのようにダイナミクスに取り込むかであるが、分子性液体の統計力学において最も定式化が進んでいるのは原子間の密度相関関数に基づく理論 (RISM 理論) であり、したがって、運動変数のひとつとして原子密度場を採用するのが最も合理的な選択である。すなわち、

$$\rho_\alpha(\mathbf{k}, t) = \sum_{i=1}^N \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i^\alpha(t)] \quad (2.1)$$

原子密度相関関数は以下の式によって定義される。

$$F_{\alpha\beta}(k, t) \equiv \frac{1}{N} \langle \rho_\alpha(\mathbf{k}, 0) * \rho_\beta(\mathbf{k}, t) \rangle \quad (2.2)$$

$$F_{\alpha\beta}(k, 0) \equiv \chi_{\alpha\beta}(k) = \omega_{\alpha\beta}(k) + \rho h_{\alpha\beta}(k) \quad (2.3)$$

このように運動変数を選び、これらの変数に他の自

由度を射影する演算子を P を $PX = C \langle C^* C \rangle^{-1} \langle C^* X \rangle$ のように定義すると、スタンダードな射影演算子のレシピに従って、密度相関関数に対する以下のような一般化ランジェヴァン方程式が得られる。

$$\ddot{\mathbf{F}}(k, t) + \langle \omega_k^2 \rangle \mathbf{F}(k, t) + \int_0^t d\tau \mathbf{K}(k, t - \tau) \dot{\mathbf{F}}(k, \tau) = 0 \quad (2.4)$$

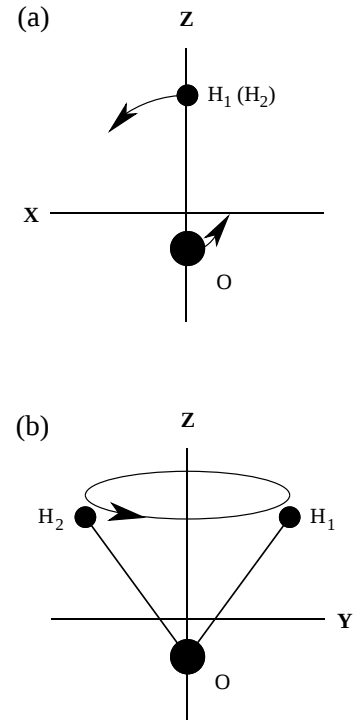
ここで、 $\mathbf{K}(k, t)$ は記憶項であり、太字で記した記号は行列を表わし、その要素は例えば $F_{\alpha\beta}(k, t)$ のような原子を添字にもつ関数である。 $\langle \omega_k^n \rangle$ は $S(k, \omega)$ の規格化された n 次の振動数モーメント行列であり、以下の式で定義される。

$$S(k, \omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \mathbf{F}(k, t) \quad (2.5)$$

$$\langle \omega_k^n \rangle \equiv \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^n S(k, \omega) \right] \chi^{-1}(k) \quad (2.6)$$

もし、減衰項がなければ(2.4)式は形式的に調和振動の式 ($d^2q/dt^2 + \omega^2 q = 0$) と同じである。集団密度揺らぎの“基準振動モード”は、したがって、行列 $\langle \omega^2 \rangle$ (“Hessian”) を対角化することによって得られる。図1(a)にこの固有振動数を波数 k に対してプロットしてある。得られた三つの固有振動数のう

図2 OM-Iモード(a)とOM-IIモード(b)についての、分子運動の模式図。
それぞれ “pitch” “roll” の回転運動に対応している。



ち、ひとつは $k = 0$ の極限でゼロとなり、定義により音響モードに帰属される。非減衰運動の場合この固有振動数の $k \rightarrow 0$ の極限における漸近形は、

$$\omega_{\text{acou}}^2(k \rightarrow 0) = \frac{k_B T}{M \chi(k=0)} k^2 \quad (2.7)$$

となる。ここで、 M は 1 分子当たりの質量である。この $\omega_{\text{acou}}^2(k \rightarrow 0)$ に対する表式は通常の音波のそれ ($\omega = vk$) に一致していることがわかる。つまり、 $\chi(k=0)$ は等温圧縮率に比例しており、したがって、音速の自乗に逆比例している。また、この式の分母に分子の質量が含まれていることから、このモードは分子全体の並進運動に関係していることがわかる。

他のふたつの固有振動数は $k \rightarrow 0$ の極限で消えない。このことから、これらのモードは「光学モード」に帰属される。これらふたつのモードの $k \rightarrow 0$ の極限におけるふるまいは以下の式によって示される。

$$\omega_{\text{OM-I}}^2(k \rightarrow 0) = \frac{2k_B T}{3\chi''(k=0)} (z_H - z_O)^2 \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) \quad (2.8)$$

$$\omega_{\text{OM-II}}^2(k \rightarrow 0) = k_B T \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) \quad (2.9)$$

ここで I_x 、 I_y および I_z はそれぞれ x 、 y 、 z 軸まわりの慣性能率、 z_O および z_H は分子に固定した座標系における酸素原子および水素原子の z -座標である。(図2) これらの光学モードは上の表現中に慣性能率を含んでいることから分子の回転運動に関係していることがわかる。OM-I はその表現の中に密度相関関数の二次モーメント、 $\chi''(k=0)$ 、を含んでいる。よく知られているように $\chi''(k=0)$ は系の誘電率に密接に関係している量であるが、集団的な性格をもっている。一方、OM-II はそのような集団モードを特

徴づける量を含んでいないので、単一分子運動であると考えられる。

各原子からそれらのモードへの寄与は次のようにして評価することができる。行列 $\langle \omega^2 \rangle$ の対角化は系を記述する基底(運動変数)を各原子の密度場 ($\rho_\alpha(k)$) からその線形結合 ($x_O(k)\rho_O(k) + x_{H1}(k)\rho_{H1}(k) + x_{H2}(k)\rho_{H2}(k)$) へ変換することに対応している。ここで、 $x_O(k)$ 、 $x_{H1}(k)$ 、 $x_{H2}(k)$ はそれぞれそのモードに対応する固有ベクトルの要素である。したがって、 $x_\alpha(k)$ ($\alpha = O, H1, H2$) の符号と大きさを解析することによって問題のモードにどの原子がどの程度寄与しているかを調べることができる。

音響モードと光学モードへの各原子からの寄与を図1(b) (c) (d) に示してある。音響モードに関する寄与を見ると小さい k の領域では $x_O(k) \sim x_{H1}(k) = x_{H2}(k)$ であり、このことは音響モードが分子重心の並進運動に関わりをもっていることと符合している。つまり、各原子は同じ重みでこのモードに寄与しているのである。一方、図1(c) から明らかなよ

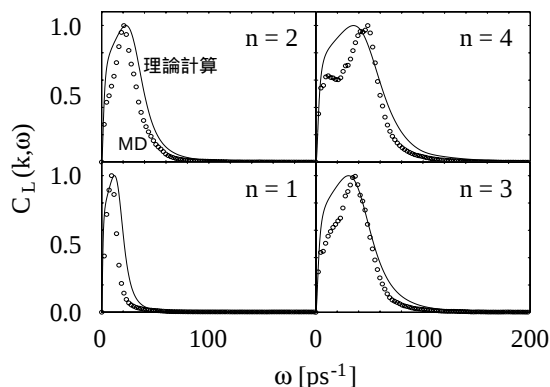


図3 音響モード $C_{L,MM}(k, \omega)$ の流速密度スペクトルの計算結果。 $k_{\min} = 0.3185 \text{ \AA}^{-1}$ および $n = 1 \sim 4$ について、周波数を $\omega = nk_{\min}$ の関数としてプロットした。 $k_{\min}$ refers to the minimum accessible wave vector from MD simulation.

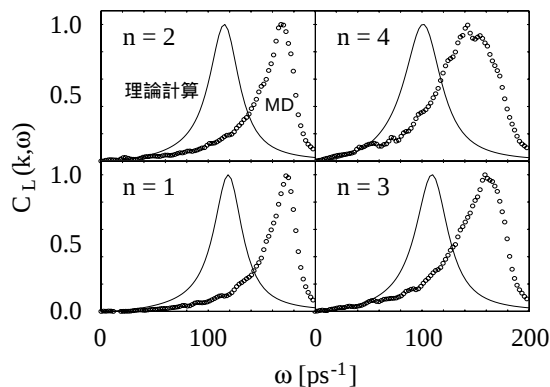


図4 光学モード $C_{L,ZZ}(k, \omega)$ の流速密度スペクトルの計算結果。

うに、OM-Iモードに関しては全波数ベクトルの領域で重心から遠いところにある水素原子からの寄与が支配的である。また、OM-IIに関する図1(d)を見るとこのモードは酸素原子を固定して二つの水素原子が逆位相で動く回転運動に関係していることが分る。さらに詳細な解析を行った結果、OM-IとOM-IIはそれぞれ“pitch”と“rolling”の回転運動に対応していることが明らかになった。(図2)

これまでは減衰項を無視してダイナミックスの基本的な性格に関して議論をしてきたが、ここで減衰項も含む実際のダイナミックスに話題を転じよう。 $\langle \omega^2 \rangle$ によって規定されるこれらのモードは記憶項 $K_{\alpha\beta}(k, t)$ によってその共鳴の位置がシフトし、また、減衰する。本研究では $K_{\alpha\beta}(k, t)$ に関して次のような近似を用いることにより $F_{\alpha\beta}(k, t)$ およびそのスペクトル関数を計算する。この近似は記憶項を指数関数で表現し、その関数に含まれる緩和時間を Lovesey らが原子性液体で行ったやり方を拡張した方法で求めるもので、一切のパラメタは実験結果を使わず密度相関関数の微分量のみから決定される。¹⁷⁾ このよ

うにして得られた結果を計算機実験 (MD) との比較において図3および図4に示す。この図に示したのは以下の式で定義する量で、集団励起のスペクトルを与える。

$$C_{L,XX}(k, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} C_{L,\alpha\beta}(k, \omega) \quad (2.10)$$

ここで $C_{L,MM}(k, \omega)$ および $C_{L,ZZ}(k, \omega)$ はそれぞれ質量および電荷に関する縦方向の流速密度のスペクトル (longitudinal-current spectra) であり、 $c_{\alpha} = m_{\alpha}$ (α 原子の質量) および $c_{\alpha} = q_{\alpha}$ (α 原子の電荷) として得られる。 $C_{L,\alpha\beta}(k, \omega)$ は原子に関する対応するスペクトルであり、以下の式で定義される。

$$C_{L,\alpha\beta}(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F_{\alpha\beta}(k, t) \quad (2.11)$$

図3に示されているように、音響モード ($C_{L,MM}(k, \omega)$) に関して上記の理論から得られた結果 (実線) は“実験結果” (○) の特徴を定性的によく再現している。特に、 $n = 4$ の実験結果に観測される低周波数領域のピークは理論ではショルダーとして再現されている。このピークは集団モードではなく、Miura によって指摘されたように、単一分子のダイナミッ



クスに帰せられる。⁵⁾ 図4には光学モードのスペクトル関数 ($C_{L,ZZ}(k, \omega)$) に関する結果を“実験結果”と比較してある。図から明らかなように、理論から得られたスペクトルのピーク周波数は約 50 ps^{-1} ほど低周波数側にシフトしている。しかしながら、全体的なスペクトルの形状は理論によってよく再現されており、ピーク位置をシフトさせることによって、理論と実験はほぼ完全に一致する。これまでの考察からピーク位置に関する理論と実験の不一致は主に4次モーメント、 $\langle \omega^4 \rangle$ 、に起因することが明らかになっている。

3. 水中の溶媒和イオンのダイナミクス^{18,19)}

極性溶媒中のイオンのダイナミクスは長年に亘って物理、化学の分野の基本的な問題として研究者の注目を集めてきた問題であるが、最近、生物（生理）の分野でもその重要性が認識されつつある。例えば、生体系中のイオン伝導は神経伝達において重要な役割を演じているが、その伝達経路にはイオンが溶液相からチャネルに移行する過程（あるいはその逆）が必ず含まれており、その全過程を解明するためにはチャネル内だけのイオンのダイナミクスをシミュレートするだけでは不十分で、溶液相におけるイオンの静的、動的溶媒和構造を分子レベルで知る必要があるからである。

極性溶媒中のイオン伝導における主な興味の中心はイオンが移動する際に溶媒から受ける摩擦抵抗（その逆数はイオンの移動度）のイオンサイズ依存性における奇妙な振るまいにある。もし、イオンの運動が流体力学的なストークス-アインシュタイン

則に従うとすると、その摩擦抵抗 (ζ) はイオン半径に比例して増加しなければならない。 $(\zeta \sim \eta R$: η 、粘性係数 ; R 、イオン半径) しかしながら、アルカリ金属イオンおよびハロゲン化物イオンの場合、摩擦抵抗は逆にイオン半径とともに減少するのである。^{19,20)} イオンダイナミクスのこのような振るまいを説明するために、これまで二つの代表的なモデルが提案されている。そのひとつは歴史的に実験化学者が発展させてきた直感的なモデルで、いわゆる「溶媒和イオン」(solventberg) モデルである。^{20,21)} このモデルはイオンが溶媒を結合して一種のクラスターを形成していて、この溶媒和クラスターが溶液中を移動していると考ええる。そして、溶媒和クラスターに働くストークス抵抗はそのクラスターの半径（「実効的」イオン半径）によって決定されるとする。このクラスターの半径はイオンがどのくらい強く溶媒分子を結合しているかによって決まり、さらに、それはイオンと溶媒との間の静電相互作用の強さで決まる。このイオン-溶媒間の相互作用の強さはイオン半径が小さいほど大きいので、イオンの実効半径（したがって、摩擦抵抗）はアルカリ金属イオンの場合 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ のようにイオン半径の増加とともに減少するのである。イオンに働く摩擦抵抗のふるまいを説明するもうひとつのモデルは、最初、ノーベル物理学者の M. Born によって提案され、その後、Boid, Zwanzich らの改良を経て、最終的にはやはりノーベル物理学者である L. Onsager とその弟子の J. Hubbard が電磁流体力学によって定式化したモデルで誘電摩擦理論に基づいている。²²⁻²⁶⁾ 今、1個のイオンが極性溶媒中で平衡状

態にあるとしよう。このイオンは周囲の溶媒を分極して安定となっている。このイオンが瞬間的に少し位置を変えたと想像しよう。周りの溶媒の分極はこの新しいイオンの位置に対して平衡になっていないため、溶媒の位置と配向の緩和過程が誘起される。この溶媒の緩和過程は運動量とエネルギーの散逸過程を伴い、それが摩擦抵抗の原因になるのである。この摩擦に主な寄与をするのは溶媒の電気分極の緩和であるからこの摩擦抵抗を「誘電摩擦」と呼んでいる。イオンによる溶媒の分極はイオンの電場が大きくなる程、したがって、イオンサイズが小さくなるほど強くなる。このため、誘電摩擦はイオン半径が小さくなる程大きくなり、アルカリ金属イオンでは $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ の順序となる。イオン半径がさらに大きくなるとイオンの電場の寄与は無視できるほど小さくなり、ストークス-アインシュタイン則に従って、摩擦抵抗はイオン半径に比例して増加する。したがって、摩擦抵抗のイオン半径依存性は下に凸の曲線に載ることが予想され、事実、定性的には実験値はそのような振る舞いをする。

さて、以上のようにイオンに働く摩擦の問題は流体力学あるいは電磁流体力学の範囲で一応の定性的な定式化が行われている。しかし、分子レベルでは多くの問題が残されている。まず、第一に、上に述べた二つのモデルのどちらが実際の物理過程に近いのか、明らかではない。第二に、もし、どちらのプロセスも同時に起きているとすれば、それらの間の関係は一体どうなっているのか？ 実は、この二つのモデルはイオン半径の増加に関して矛盾する関係にある。例えば、(裸の)イオン半径を大きくした

場合、誘電摩擦の考えに従えば摩擦抵抗は減少しなければならないが、一方、ストークス抵抗は増加するはずである。また、逆に、「溶媒和イオン」モデルに従って実効イオン半径を大きくすれば、ストークス抵抗は大きくなるが、誘電摩擦は減少する。

以上の疑問はイオンのダイナミクスに関する分子論を構築することによってのみ解決することができる。本研究では一般化ランジェヴァン方程式、モードカップリング理論、およびRISM理論に基づき、イオンに働く摩擦抵抗をイオンの変位(摂動)に対する水の集団励起(第1節)の応答として捉える視点から問題を定式化する。

3.1 イオンダイナミクスの「記憶関数理論」による定式化

摩擦係数 ζ はアインシュタインの揺動散逸定理によって拡散係数 D と以下の関係によって結ばれている。

$$\zeta = k_B T / D \quad (3.1)$$

拡散係数はさらにグリーン-久保式によって速度自己相関関数 $Z(t)$ と次の式によって関係づけられる。

$$D = \int_0^\infty dt Z(t) \quad (3.2)$$

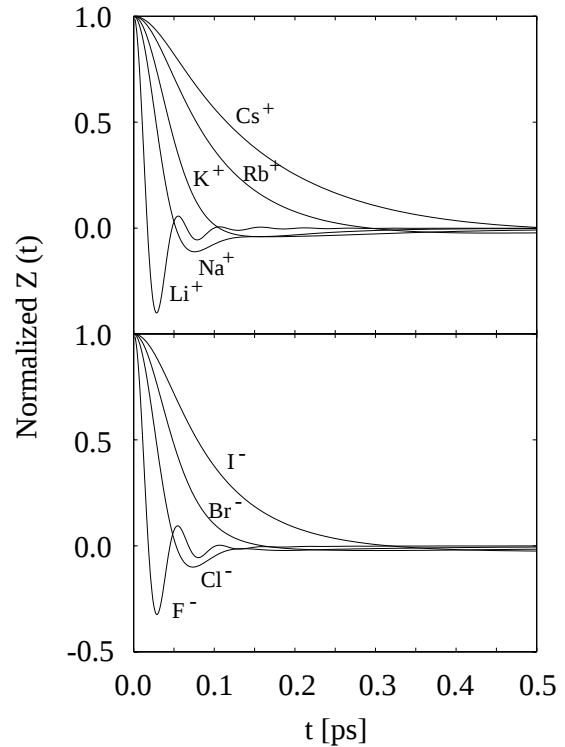
$$Z(t) = \langle v_{u,z}(0) v_{u,z}(t) \rangle \quad (3.3)$$

ここで、 $v_{u,z}(t)$ は時刻 t におけるイオンの速度の z -成分を表わす。(下付き添字 u は溶質のイオンを意味する。)教科書的な射影演算子法に基づけば、 $Z(t)$ に関する以下のような式が得られる。

$$\dot{Z}(t) = - \int_0^t d\tau K(t) Z(t-\tau) \quad (3.4)$$

上式において、 $K(t)$ は記憶関数であり、この関数に

図5 水中のカチオンとアニオンの速度相関関数。



様々な現象論的仮定を行うやりかたが通常よくなされているが、その分子論的表現を求めることは理論物理学における重要問題である。特に、分子性液体中のそれを求めた報告はこれまでにない。我々はSjogrenによる原子性液体に関するモードカップリング理論の定式化を下敷きにしてこの問題にアプローチした。まず、Sjogrenに従って、記憶関数を二つの寄与の和で表現する。^{27,28)}

$$K(t) \approx K_{\text{fast}} + K_{\text{slow}} \quad (3.5)$$

ここで、 K_{fast} は2体衝突に起因する記憶の速い減衰を記述し、一方、 K_{slow} は相関をもった衝突から生じる記憶項を代表しており、ゆっくりと減衰する。

速く減衰する記憶は第1節で述べたのと同様の指数関数近似 (Gaussian ansatz) でよく表わすことができる。

$$K_{\text{fast}} \approx K(0) \exp(-t^2 / \tau^2) \quad (3.6)$$

$$1/\tau^2 = -\frac{1}{2} \frac{\ddot{K}(0)}{K(0)} \quad (3.7)$$

上式において $K(0)$ はアインシュタイン周波数と呼ばれる量であり、溶媒とクラスターの中でのイオンの振動の平均周波数のようなものである。重要なことはこの関数が原子間相互作用ポテンシャルと2体密度相関関数の情報だけを含んでおり、したがって、RISM理論から完全に計算できることである。 $\ddot{K}(0)$ も平衡量であるが、3体の密度相関関数を含むため評価が難しい。しかし、近似的にはあるがやはりRISM理論から求めることができる。遅い記憶項 K_{slow} をモードカップリングの方法に基づいて以下の式により評価する。^{9,29)}

$$K_{\text{slow}} = \frac{\rho k_B T}{6\pi^2 m} \int_0^\infty dk \sum_{\lambda, \mu} c_{u\lambda}(k) (1 - f_u(k, t)) F_u(k, t) F_{\lambda, \mu}(k, t) \quad (3.8)$$

ここで、 m はイオンの質量、 $c_{u\lambda}(k)$ はイオンと溶媒原子間の直接相関関数、また、 $F_u(k, t)$ はイオンの自己中間散乱因子 (動的構造因子) を表わす。 $F_u(k, t)$ に対しては以下のガウス近似を採用する。

$$F_u(k, t) = \exp \left[-k^2 \int_0^t d\tau (t - \tau) Z(\tau) \right] \quad (3.9)$$

上の表現は短時間と長時間の両極限において正確である。 $F_{\lambda, \mu}(k, t)$ は前節で定義された溶媒の原子-原子中間散乱因子である。 $f_u(k, t)$ は $F_u^{\text{id}}(k, t) / F_u(k, t)$ で定義される補助関数であり、また、 $F_u^{\text{id}}(k, t) = \exp[-(k_B T / m) k^2 t^2]$ は理想気体の中間散乱因子を表わす。速度相関関数 $Z(t)$ および記憶関数 $K(t)$ は以上の方程式を自己無撞着的に解くことにより求めることができる。

3.2 速度自己相関関数

上で述べた理論に基づいて計算した水中のアルカリ金属イオンおよびハロゲン化物イオンの速度相関関数 (VACF) を図5に示してある。この結果の際

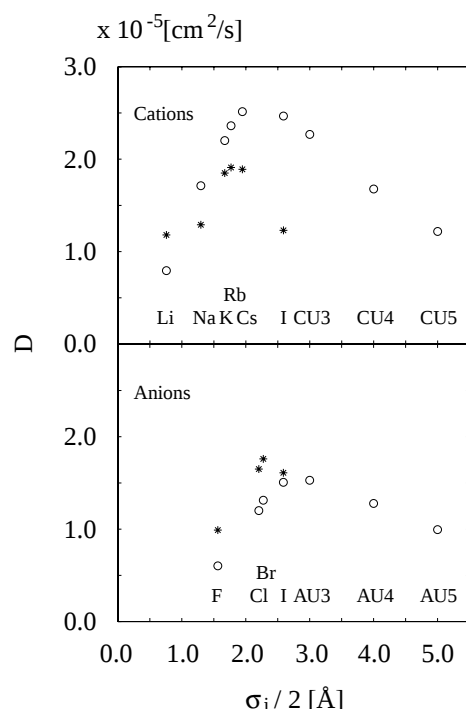


図6 水中のカチオンとアニオンの拡散係数とイオンサイズの関係。CU*i*とAU*i*は $\sigma_i/2 = i$ オングストロームとした仮想イオンを示す。○が本稿の理論計算、*がRasaiahらによるMDシミュレーション。

立った特徴は小さいイオン (Li^+ 、 F^-) の速度相関関数に見られる強い振動である。イオンサイズの増加に伴ってこの振動は消滅し、しだいに長い時定数によって特徴付けられる単調な減衰に変わっていく。小さいイオンの場合の強い振動は明らかにイオンの振動運動を反映しており、この振動を維持する何らかの「構造」の存在を強く示唆している。実はこのようなイオンは主として静電相互作用に起因する強い力によって周囲の水分子を引き付け、比較的寿命の長い「水和イオン」を形成していることが知られている。VACFに見られる振動構造はいわばこの水和イオン内でのイオンの振動を表しており、この振動の持続時間が水和イオンの寿命を表していると考えることができる。このVACFの振動はイオンサイズの増加に伴い消滅する。その理由はイオン - 溶媒間静電相互作用が弱くなることによって水和イオンが形成されなくなるためである。また、イオン質量の増加とともにいわゆる並進的な慣性運動が支配的となることによって、VACFの減衰に関する時定数

がしだいに長くなる。図5に示されたイオンのVACFの振るまいは計算機実験に得られた結果と定性的によく一致している。³⁰⁾

3.3 自己拡散係数

上に述べたVACFと式(3.2)から求めたイオンの拡散計数をイオンサイズに対してプロットしたものを図6に示す。(イオン半径としてLennard-Jonesの σ パラメタの半分をとってある。)通常のStokes-Einstein則に基づく拡散係数の予測はイオンサイズとともに単調に減少することを考えると、ここで得られた結果がいかに奇妙なものであるかは明らかである。(実はここには示していないが、イオンの電荷を取り除いた中性の分子に関する結果はまさにStokes-Einstein則が予測するものに一致している。)イオンサイズが小さい時の拡散係数の振るまいはStokes-Einstein則が予言するところと全く逆のイオンサイズ依存性を示し、サイズがさらに増加するとStokes-Einstein則と同様の依存性に転じる。このような振るまいの物理的起源に関しては、後程、摩擦抵抗係数を論ずる際に述べることにして、ここでは次ぎの2点についてコメントをしておこう。まず、カチオンに関するプロット(上のパネル)とアニオンに関するそれ(下のパネル)を比較していただきたい。その比較から明らかなようにこれらの曲線は一致しない。これはイオンの電荷の符号に関して拡散係数が非対称であることを意味しているが、何故、そのような非対称性がうまれるのか? 実は、この非対称性は水分子内の電荷分布の非対称性から来ていることを以前にわれわれはイオンの水和自由エネ

図7 水中でのイオンの摩擦係数 ζ 。

○、全摩擦 ζ ；△、ストークス抵抗 ζ_{NN} ；□、誘電摩擦 ζ_{ZZ} ；◇、交叉項 ζ_{NZ} の2倍

ルギーに関する研究の中で明らかにしている。すなわち、水分子の電荷分布はいわゆるSPC（あるいはSPCE）モデルでよく表すことができるが、この種のモデルは球形の中心から約1オングストローム離れた位置に水素原子を模した二つの正の部分電荷を置き、中心に1個の負電荷を配置する。水分子に関する他の古典的モデルもほぼ同様の電荷分布を持っており、それらに特徴的なことは電荷分布が反転対称性を持っていないことである。この水分子内の電荷分布の非対称性によって、正イオンおよび負イオンと水分子との相互作用に違いが生じ、イオンの場に対する溶媒の静的、動的応答に非対称性が生まれたのである。このような非対称性は連続誘電体モデルでは絶対に説明できないことであり、統計力学的取り扱いの重要な帰結である。

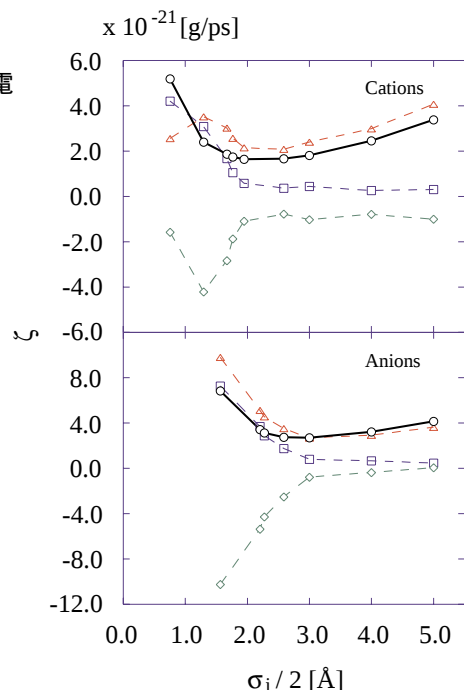
ここで強調しておきたいもうひとつのことは「実験」との一致についてである。図中、*印で示したのはRasiahらが計算機実験が得た結果であるが、少なくとも定性的には「実験」結果を良く再現しているといえよう。³⁰⁾

3.4 摩擦係数

摩擦係数に関する表現は式(3.1)、(3.2)および(3.3)より得ることができる。

$$\zeta = m \int_0^\infty dt K(t) \quad (3.10)$$

この摩擦をイオンの振動に対する溶媒の集団励起の応答とみなし、イオンの振動を静電相互作用（ $\sim 1/r$ ）に起因するものとそれ以外（短距離力）に分け、溶媒の音響モードと光学モードとの間の結合を



考えると、摩擦係数は以下の三つの項の和で表すことができる。すなわち、

$$\zeta = \zeta_{NN} + 2\zeta_{NZ} + \zeta_{ZZ} \quad (3.11)$$

上式において ζ_{NN} は短距離力に対する溶媒の音響モードの応答であり、その物理的意味において現象論的流体力学モデルのストークス抵抗に対応している。 ζ_{ZZ} は静電相互作用に対する光学モードの応答であり、いわゆる誘電摩擦に対応する物理的意味をもっている。また、 ζ_{NZ} はそれらの交叉項であるが、分子レベルの理論でこの項をあらわに評価した例はこれまでにほとんどない。

図7にカチオンとアニオンの摩擦係数 ζ を式(3.11)で定義したその成分 ζ_{NN} 、 ζ_{ZZ} 、 ζ_{NZ} とともにイオンサイズに対してプロットしてある。イオンサイズが大きくなるとともに全摩擦係 ζ は最初まず減少し極小を通して増加に転じる。イオンサイズが小さいところでの ζ の振るまいは流体力学モデル（ストークス則）が予言するところと全く逆になっている。アルカリ金属イオンやハロゲン化物イオンのサイズは ζ が減少するイオン半径の領域内に含まれて

おり、このためこれらのイオンの摩擦係数の実験値はイオンサイズとともに減少するのである。

上に述べた ζ の三つの成分に話を転じよう。 ζ_{ZZ} は比較的単純な振るまいを示す。すなわち、イオン半径の増加とともに単調に減少している。この項はイオンの変位に対する溶媒の誘電的応答に関係しており、イオンサイズの増加にともなってイオン-溶媒間静電相互作用が単調に減少するためにこのような振るまいをするのである。一方、 ζ_{NN} はかなり複雑な振るまいを示している。イオン半径が大きい領域では Li^+ を除いてイオンサイズとともに増加しており、ストークス則が予言するところと一致している。しかしながらイオン半径が小さい領域では ζ_{NN} はイオンサイズの増加とともに減少している。先に速度相関関数を議論した際に、このような小さなイオンが比較的寿命の長い「水和イオン」を形成する可能性についてふれたが、 ζ_{NN} のふるまいはこの「水和イオン」の形成に起因していると考えられる。 ζ の分割に際して直接のクーロン相互作用 ($\sim 1/r$) からの寄与は ζ_{NN} から除かれているが、再規格化されたイオン-水間の短距離相互作用には静電的キャラクターを帯びた強い相互作用が含まれており、この相互作用によってイオンは水との間でクラスターを形成しているのである。水和イオンのサイズは、(裸の)イオン半径が小さくなりイオン-水間の短距離相互作用が大きくなるにしたがって増大する。このようにして小さなイオンに関する ζ_{NN} の一般的振るまいを説明することができる。ここで、一つの例外は Li^+ の場合であるが、Rasaiahらの分子動力学的結果も同様の振るまいを示していることから、

我々の計算のアーティファクトとは考えにくい。³⁰⁾現時点でのわれわれの解釈は、水との大きなクラスターを安定化するには Li^+ イオンが小さすぎるのではないかということである。

図7における最も興味深い結果は ζ_{NZ} からの寄与である。この寄与は多くの理論研究において無視されている項であるが、われわれの研究結果はこの項が単に無視できないばかりか他の二つの項と同程度の寄与をすることを示している。もうひとつ指摘すべき重要なポイントはこの項が負の寄与をしていることである。この節の始めに述べたが、水和イオン形成に伴う有効イオン半径の増加が摩擦係数に及ぼす影響は誘電摩擦からの寄与と逆方向に作用するはずであり、従って、その交叉項の符号は負となると考えられる。

文献

- 1) J. Texeira, M. C. Bellissent-Funel, S. H. Chen and B. Dorner, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2681 (1985).
- 2) M. A. Ricci, D. Rocca, G. Ruocco and R. Vallauri, *Phys. Rev. A* **40**, 7226 (1989).
- 3) A. Rahman and F. Stillinger, *Phys. Rev. A* **10**, 368 (1974).
- 4) S. Saito and I. Omine, *J. Chem. Phys.* **102**, 3566 (1995).
- 5) S. Miura, *Mol. Phys.* **87**, 1405 (1996).
- 6) F. Sette, G. Ruocco, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, R. Verbeni and U. Bergman, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 83 (1996).



- 7) S-H Chong and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **111**, 3083 (1999).
- 8) S-H Chong and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **111**, 3095 (1999).
- 9) Balcani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*, Oxford University Press; New York (1994).
- 10) D. F. Calef and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **78**, 4145 (1983).
- 11) Bagchi, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 115 (1989).
- 12) A. Abragam, *The principle of Nuclear Magnetism*, Oxford (1961).
- 13) F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **96**, 4619 (1992).
- 14) F. Hirata and P. J. Rossky, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 329 (1981).
- 15) F. Hirata, B. M. Pettitt and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **77**, 509 (1982).
- 16) F. Hirata, P. J. Rossky and B. M. Pettitt, *J. Chem. Phys.* **78**, 4133 (1983).
- 17) S. W. Lavesey, *J. Phys. C* **4**, 3057 (1971).
- 18) S-H. Chong and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **108**, 7339 (1998).
- 19) S-H. Chong and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **111**, 3654 (1999).
- 20) R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth; London, (1965).
- 21) H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Reinhold; New York, (1958).
- 22) M. Born, *Z. Phys.* **1**, 221 (1920).
- 23) R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **35**, 1281 (1961).
- 24) R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **38**, 1603 (1963); **52**, 3625 (1970).
- 25) J. B. Hubbard and L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **67**, 4850 (1977).
- 26) J. B. Hubbard, *J. Chem. Phys.* **68**, 1649 (1978).
- 27) L. Sjogren and A. Sjolander, *J. Phys. C* **12**, 4369 (1979).
- 28) L. Sjogren, *Phys. C* **13**, 705 (1980).
- 29) R. Biswas, S. Roy and B. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1098 (1995).
- 30) S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell and S. H. Lee, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4193 (1998).