2003.11.17 担当 吉森 明

I-6. 化学現象への応用

目標 化学現象にも久保公式が使えること、おもな仮定①が問題になる場合もあることを理解する。

- 溶媒和ダイナミックスは、溶質の電荷分布の突然の変化に対する溶媒分子の緩和応答。
- 溶媒和ダイナミックスに対して、久保公式は分子動力学シミュレーションで確かめられる。
- 分子動力学シミュレーションが久保公式の予言と違うのは、主な仮定①が違う。

目次 (1) 溶媒和ダイナミックス
(2) 久保公式と分子動力学シミュレーション
(3) あうものとあわないもの

(2) 久保公式と分子動力学シミュレーション

今、電子の座標は無視して溶媒だけを考える。3次元で溶媒分子がN個あるとすると、$\{q_l, p_l\} = \{q_1, \cdots, q_{3N}, p_1, \cdots, p_{3N}\}$。基底状態と励起状態でハミルトニアンが違う。

$$H_{基} = H_{基}(\{q_l, p_l\}) \tag{1}$$
$$H_{励} = H_{励}(\{q_l, p_l\}) \tag{2}$$

ここでの観測量は、蛍光スペクトル$h\nu(t)$で、これは、基底状態と励起状態のエネルギー差に対応する。$E = H_{基} - H_{励}$とすると、

$$\boxed{h\nu(t) = \langle E(t) \rangle_{\rm neq}} \tag{3}$$

$t = 0$で、光を入れるとする。

$$t < 0, \quad H = H_{基} \tag{4}$$
$$t \geq 0, \quad H = H_{励} \tag{5}$$

だから、

$$H(t) = H_{基}(\{q_l, p_l\}) - Ef(t) \tag{6}$$

として、

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases} \tag{7}$$

と書ける。

これらのことから、**仮定をすべて満たしているとする**と、

$$\langle \Delta E(t) \rangle_{\rm neq} = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t - t') f(t') dt' \tag{8}$$
$$\alpha(t) = -\beta \langle \Delta \dot{E}(t) \Delta E(0) \rangle \tag{9}$$

ここで、$\Delta E = E - \langle E \rangle$。(7) 式から、

$$\begin{aligned} \langle \Delta E(t) \rangle_{\rm neq} &= \int_0^t \alpha(t-t')dt' = \int_0^t \alpha(\tau)d\tau & (10) \\ &= -\int_0^t \beta \langle \dot{\Delta} E(\tau)\Delta E(0)\rangle d\tau = -\beta\{\langle \Delta E(t)\Delta E(0)\rangle - \langle \Delta E(0)^2\rangle\} & (11) \end{aligned}$$

ここで、次の２つの量を定義する。

$$\begin{aligned} S(t) &\equiv \frac{\langle \Delta E(t)\rangle_{\rm neq} - \langle \Delta E(\infty)\rangle_{\rm neq}}{\langle \Delta E(0)\rangle_{\rm neq} - \langle \Delta E(\infty)\rangle_{\rm neq}} & (12) \\ C(t) &\equiv \frac{\langle \Delta E(t)\Delta E(0)\rangle}{\langle \Delta E(0)^2\rangle}. & (13) \end{aligned}$$

もし久保公式が成り立っているとすると、(11) 式を (12) に代入、

$$S(t) = \frac{-\beta\{\langle \Delta E(t)\Delta E(0)\rangle - \langle \Delta E(0)^2\rangle\} + \beta\{\langle \Delta E(\infty)\Delta E(0)\rangle - \langle \Delta E(0)^2\rangle\}}{-\beta\{\langle \Delta E(0)\Delta E(0)\rangle - \langle \Delta E(0)^2\rangle\} + \beta\{\langle \Delta E(\infty)\Delta E(0)\rangle - \langle \Delta E(0)^2\rangle\}} \tag{14}$$

$\langle \Delta E(0)^2\rangle$ は、互いにキャンセルするし、βは、約分できるので、

$$S(t) = \frac{-\langle \Delta E(t)\Delta E(0)\rangle + \langle \Delta E(\infty)\Delta E(0)\rangle}{-\langle \Delta E(0)\Delta E(0)\rangle + \langle \Delta E(\infty)\Delta E(0)\rangle} \tag{15}$$

$\langle \Delta E(\infty)\Delta E(0)\rangle = 0$ の時、

$$S(t) = \frac{\langle \Delta E(t)\Delta E(0)\rangle}{\langle \Delta E(0)\Delta E(0)\rangle} = C(t) \tag{16}$$

結局、久保公式が成り立っていると、$\boxed{S(t) = C(t)}$ が結論できる。$S(t)$ も $C(t)$ も分子動力学シミュレーションで計算できるので、分子動力学シミュレーションを使えば、久保公式が成り立っているかどうか、テストできる。

宿題:

16 (20 点) 極性分子の液体の中に球形のイオンを溶かす。イオンからの電場を外場 $\mathbf{F}$ と考えた時、$\mathbf{F}$ は電束密度 $\mathbf{D} = \epsilon_0\langle \mathbf{E}\rangle + \langle \mathbf{P}\rangle$ をϵ_0で割ったものと等しいことを示せ。ここで、ϵ_0 は真空の誘電率を表す。

17 (20 点) イオンが１次元の周期的境界条件にある時、電場をかけた系の久保公式を考える。イオンの速度を$V(t)$、位置を $X(t)$ とすると、$0 < X(t) \le L$ で、運動方程式

$$\begin{aligned} \dot{X}(t) &= V(t) & (17) \\ M\dot{V}(t) &= -\lambda V(t) + qE(t) & (18) \end{aligned}$$

が成り立つ。ここで、Mはイオンの質量、$-\lambda V(t)$ は水からの抵抗力、qはイオンの電荷で、$E(t)$ は電場を表す。無限系の時と同様I-4の効果は考えない。$0 < X(t) \le L$ 以外の領域には、周期境界条件を課し、例えば分布関数$\rho(x, v)$ は、$\rho(x+L, v) = \rho(x, v)$ となる。電場をかける前の分布は、$\rho_{\rm eq} = (1/L)P_{\rm max}(v)$ を仮定して、$\langle X(t)\rangle_{\rm neq}$について、久保公式を計算しなさい。ここで、$P_{\rm max}(v)$ はマクスウェル分布を表す。$\langle V(t)\rangle_{\rm neq}$についてはどうか。

18 (30 点) (3) 式は、常に成り立つとは限らない。文献を調べ、どういう場合に成り立たないかを答えなさい。