

調和近似を超えた液相の比熱の量子化学計算

○今井 みの莉¹, 石川 敦之^{1,3}, 中井 浩巳^{1,4}¹早大先進理工,²早大理工研,³京大 ESICB,⁴JST-CREST

jasminori@fuji.waseda.jp

【緒言】多くの化合物で液相の比熱は気相よりはるかに大きい。しかし、従来の量子化学計算では液相と気相ではほぼ同じ値が算出される。本研究では、液相の比熱が大きい原因を理論的観点から解明することを目的とし、振動の非調和性の分配関数や比熱への効果を検討した。

【計算】液相の水における分子間の相互作用を検討するべく、水クラスターに対して比熱計算を行った。ここでは、比熱計算において重要となる振動の分配関数に対し、以下の3通りを検討した。①調和振動子近似の解析的な分配関数、②非調和定数によってスケールされた振動数 ν_i の①の分配関数への代入 (simple perturbation theory ; SPT^[1])、③非調和・モード間カップリングの効果の入ったエネルギー準位を、数値的に足し上げることで導出される分配関数^[2] (numerical count ; NC)。それぞれの特徴を Table 1 にまとめる。③の手法では、エネルギー準位の調和振動部分(第1項まで)、対角非調和部分(第2項まで)、非対角のモード間カップリング部分(第3項まで)の3通りに分けて計算し、各項の比熱への効果を検討した。

Table 1. Formula of vibrational energy and partition function used in this work

Method	Vibrational energy (E)	Partition function (Q_i)
Harmonic	$\sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$	$\frac{1}{1 - e^{-\frac{\omega_i}{k_B T}}}$
SPT	$\sum_i \nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) = \sum_i \left(\omega_i + 2\chi_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \chi_{ij} \right) \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$	$\frac{1}{1 - e^{-\frac{\nu_i}{k_B T}}}$
Anharmonic	NC $\sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \chi_{ii} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)^2 + \sum_i \sum_{j < i} \chi_{ij} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right)$	数値的

【結果・考察】 Table 2 に定積比熱 C_V の計算結果を示す。調和振動近似でのクラスター計算では、分子間振動によって C_V の値が $8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程大きくなった。SPT では C_V の値は大きくなったが、分配関数の形が調和振動子近似と同じ形であるためその効果は微小である。NC 法では、単分子では非調和性を導入してもほぼ値が変化しなかったが、クラスターでは非調和、特にモード間カップリングの効果によって $40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度まで大きくなった。これらより、①非調和性の分配関数への正確な取り込みが重要であること、②分子間の振動相互作用に対するモード間カップリングの効果によって比熱が大きくなることが明らかとなった。

Table 2. C_V of $(\text{H}_2\text{O})_n$ calculated at harmonic and anharmonic (SPT and NC) levels / $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

n	Harmonic	SPT	NC		
			Harmonic	Anharmonic diagonal	Anharmonic off-diagonal (coupling)
1	25.11	25.14	25.11	25.12	25.12
2	33.35	34.11	33.73	35.57	40.38
3	32.14	33.97	32.23	33.62	43.17
4	32.54	33.95	33.11	35.12	42.16
5	33.80	35.97	33.89	36.23	41.80
6	33.32	34.96	33.68	35.39	39.02

[1] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, *J. Chem. Phys.*, **94**, 357 (1991).[2] T. L. Nguyen, J. R. Barker, *J. Phys. Chem.*, **114**, 3718 (2010).