

## 液相反応の動力学 —熱浴下における反応の決定性—

(北大電子研) ○河合 信之輔、小松崎 民樹

**【序】**液相の反応動力学に関する従来の Kramers 理論や Grote-Hynes 理論によるランジュバン方程式を用いた記述では、系の自由度として1つの座標(反応座標)しか考慮されておらず、多原子分子の液相反応において何を反応座標とみなすか自明ではなかった。本研究では溶質の持つ複数の自由度を考慮し、それらの間の相互作用と溶媒効果とを共に取り込んだ理論的枠組を構築し、液相反応の基礎的理解を深めることを目的とする。

本研究の手法により、溶質の多数の自由度の中から1つの独立した反応座標を取り出すことが可能となった。この反応座標は系に内在する性質と溶媒の影響とを全て取り込んだものであり、その符号のみに注目すれば系の運命(反応する/しない)を決定する事ができる。また反応座標の表式を見ることで反応の確率に対する溶媒の効果と系に内在する性質、さらにそれらの相乗効果による影響を分離して理解する事が可能である。

**【理論】**液相反応の記述にはランジュバン方程式を用いる。

$$\ddot{q}_j = -\frac{\partial V}{\partial q_j} - \sum_i \gamma_{ij} \dot{q}_i + \eta_j(t)$$

ここで、 $q_1, \dots, q_n$  は系を記述する位置座標、 $V$  は平均力ポテンシャルエネルギーである。本研究では  $V$  に特別な形は仮定せず一般論を展開する。 $\gamma_{ij}$  は摩擦力、 $\eta_j(t)$  は溶媒から受けるランダム力で、以下の統計に従う。

$$\langle \eta_i(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle = 2k_B T \gamma_{ij} \delta(t - t')$$

$V$  は一般に自由度間の結合項を含むので、各  $q_j$  の運動は独立ではない。以下では座標変換を施す事により、他の自由度から分離され独立に運動する反応座標を取り出すことを目的とする。

まず、位置と速度両方を含んだ線形変換  $(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \mapsto \mathbf{u}$  により基準座標を導入すると線形部分が対角化された以下の形になる。

$$\dot{u}_j = \lambda_j u_j + \xi_j(t) + f_j(u_1, \dots, u_n)$$

$f_j$  はポテンシャルの非調和項に由来する項で、自由度間の相互作用等を記述する。

添え字の順番は、 $u_1$  が反応自由度に対応するようにつけておく。

次にランダム力と非線形相互作用の効果を取り込むため、標準形変換と呼ばれる非線形な座標変換  $\mathbf{u} \mapsto \mathbf{y}$  を構成し、新しい座標  $\mathbf{y}$  を導入した。変換の詳細は当日述べるが、 $y_1$  方向の運動は他の自由度  $y_2, \dots, y_{2n}$  には依存せず独立したものになる。このことから、ある時刻における  $y_1$  の符号のみが与えられれば、そのあと系が反応して生成物に至るか始原系に戻るかが一意的に決定される事になり、溶媒と非線形項の存在下においても系の運命(反応する/しない)を分かつ明確な境界が系に存在している事を意味している。

標準形変換を行った結果、 $y_1$  を元の座標  $u_j$  で表した式に現れる項は以下のように分類出来る。

・ $\eta_j$  に関して線形なシフトを与える項: 溶媒からの力を受けて反応方向が直接に動かされる効果を表

す。シフト量は平均を取るとゼロであるが、反応確率に揺らぎを与える効果を持つ。

- $u_j$  の多項式で、 $\eta_j$  を含まないもの: 非線形項に由来し、自由度間の相互作用を表す。溶媒からの力がなくても生じる項であるので、系に内在する相互作用であると解釈できる。
- $\eta_j$  に関する 2 次以上の項で、 $u_j$  を含まないもの: 非反応自由度が溶媒からの力を受けて動かされ、その運動が非線形な相互作用を通じて反応自由度方向にシフトを与えると解釈できる。溶媒効果と系の非線形性との相乗効果を表すものである。 $\eta_j$  に関する 2 次以上であるので、揺らぎに加えてゼロでない平均的な値を持つことが可能である。
- $\eta_j$  および  $u_j$  両方を含むもの: 自由度間相互作用の大きさが溶媒の効果によって変化する事を意味しており、上と同様に溶媒から動かされる運動と系の非線形性との相乗効果と解釈できる。

以上のように、反応確率に対する溶媒からの力と系に内在する相互作用およびそれらの相乗効果を分離して解釈を与える事が可能となった。

**【計算】**モデル系として図 1 に示される Müller-Brown ポテンシャルの低エネルギー側の鞍点(図の+印)に本手法を適用した。まず、非反応自由度の初期条件を固定して  $u_1$  を動かした時の反応確率を数値シミュレーションで求めた結果を図 2 に示す。溶媒及び非線形性が無い時には反応確率は  $u_1=0$  を境に 1 から 0 に変化する(図の太線)が、溶媒からのランダム力が存在すると熱揺らぎの効果によって 0 と 1 の間の値を取る。また、反応確率が 1/2 になる点、即ち反応するしないの境目は  $u_1=0$  ではなく溶媒及び非線形相互作用の効果により原点からずれていることが分かる。一方、同じ反応確率を標準形変換後の座標  $y_1$  の熱平均  $\langle y_1 \rangle$  に対してプロットすると図 3 のようになる。 $\langle y_1 \rangle = 0$  の時に反応確率が 1/2 になっており、変換後の座標  $\langle y_1 \rangle$  が溶媒と非線形相互作用の反応確率に対する効果を正しく取り込んでいることが分かる。

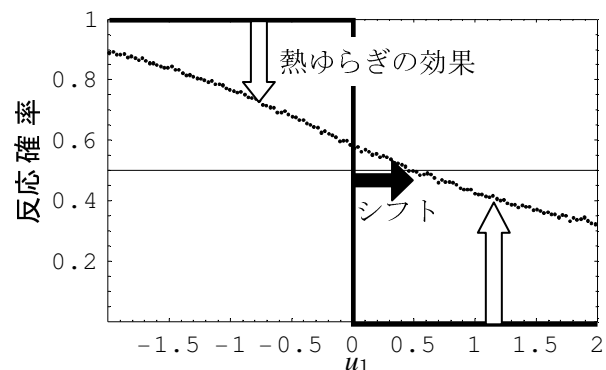


図 2. 反応確率の初期条件依存性。基準振動座標  $u_1$  に対してプロットした。太線は溶媒と非線形項が無いと仮定したときの反応確率

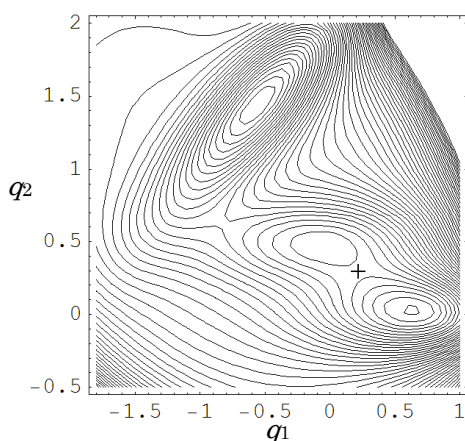


図 1. Müller-Brown ポテンシャルの等高線図

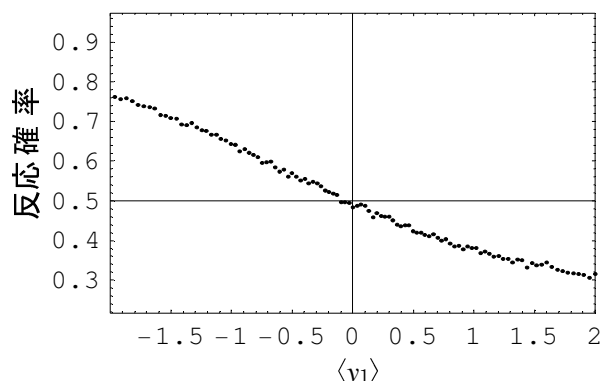


図 3. 反応確率の初期条件依存性。標準形座標  $y_1$  の平均値  $\langle y_1 \rangle$  に対してプロットした。