

Wang-Landau 法による液相反応分子シミュレーション

(豊田中研)

長島剛宏, 金城友之, 山本智

【序】材料開発に関わる化学反応の多くは、多数の分子が互いに相互作用しながら素反応を繰り返すマクロな現象である。高分子のようにある程度以上の大きさをもった分子における化学反応では、最も重要な役割は素反応が担うものの、その他に反応部位の接触頻度や分子の立体障害、分子の拡散など様々なスケールの要素が化学反応過程全体の振る舞いに影響を与えると考えられる。また低分子においても液相中では反応分子だけでなく周りの分子と常に衝突を繰り返しており気相中とは異なる取り扱いが必要である。本研究は化学反応における立体障害や拡散の影響を分子シミュレーションを用いて調査する方法の開発を目的としている。今回方法の妥当性を検証するためのモデル分子に対する結果を報告する。

【方法】始めに分子シミュレーションから得られる接触頻度を反映した反応速度式を表す。

$$k = c \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G / k_B T},$$

ここで $k, c, \Delta G$ はそれぞれ速度定数, 接触頻度, 活性化自由エネルギーであり、二分子反応の場合の c と ΔG は

$$c = \frac{\chi_{\text{会合体}}}{\chi_{\text{反応分子1}} \chi_{\text{反応分子2}}}, \quad \Delta G = G_{\text{遷移状態}} - G_{\text{会合体}}$$

で表される。会合体とは原系の反応分子が分子間力によりくっついたエネルギーの低い状態である。 $\chi_{\text{会合体}}, \chi_{\text{反応分子1}}, \chi_{\text{反応分子2}}$ はそれぞれ会合体, 反応分子1, 反応分子2のモル分率である。接触頻度 c を分子シミュレーションから求め、活性化エネルギー ΔG を量子化学計算から求めることで多数の分子が存在する中での反応速度を知ることができる。

重合反応のように反応の進行とともに分子量が大きくなる場合には接触頻度も変化していくと考えられる。そこでモンテカルロ法を使って結合の組み換えながらシミュレーションを行い各濃度での接触頻度を観測する。更に濃度に対して拡張アンサンブル法の一つである Wang-Landau 法を利用することで効率的にサンプリングできるようにした。

【モデル】方法の検証のため単純かつ仮想的な二原子分子 AB、CD、AC、BD を考える。これらは次の反応式に従って化学反応するものとする。



ポテンシャルエネルギー関数は調和振動子型の結合長相互作用とレナード・ジョーンズ型の分子間相互作用を持つものとした。あらゆるパラメータは全ての原子で共通とした。初期分子数として AB 分子および CD 分子は 27 個、AC 分子および BD 分子は 0 個とした。温度は 300K とし、 10^7 ステップのシミュレーションを行った。

【結果と考察】 比較のため拡張アンサンブルシミュレーションと通常のカノニカルアンサンブルシミュレーションを実施した。各ステップの反応物分子数のログをそれぞれ図1と図2に示す。通常アンサンブルシミュレーションでは系は反応収束値近傍を揺らぎながら状態を更新する。一方、拡張アンサンブルシミュレーションでは系の状態は濃度空間上の広い領域をランダムウォークする。それぞれのシミュレーションから得られた各濃度における接触頻度 c を図3と図4に示す。▼は下の横軸 $\chi_{AB}(\chi_{CD})$ における AB と CD の接触頻度 (式 (1) における右向き反応) である。△は上の横軸 $\chi_{AC}(\chi_{BD})$ における AC と BD の接触頻度 (式 (1) における左向き反応) である。今回計算に用いたモデルはどの分子も物理的には等価であるので理論的に接触頻度が一定となる。通常アンサンブルでは低濃度領域でサンプリングエラーが大きいのに対し、拡張アンサンブルでは接触頻度がほぼ一定の値が得られた。今回は簡単なモデル分子の反応を使い方法の確認を行った。今後は重合反応や立体障害のある系に対しその影響を調べていく予定である。

図1：ログ (拡張アンサンブル)

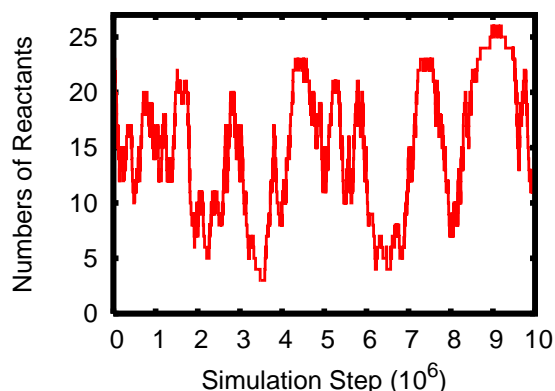


図2：ログ (通常アンサンブル)

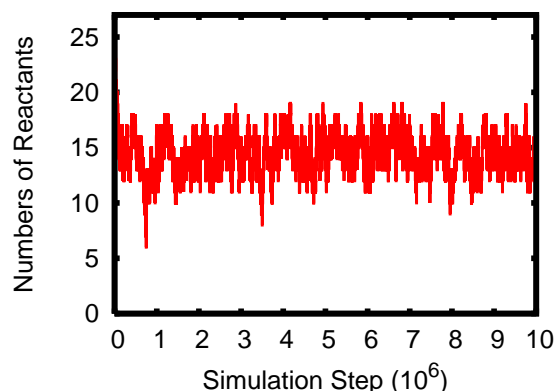


図3：接触頻度 (拡張アンサンブル)

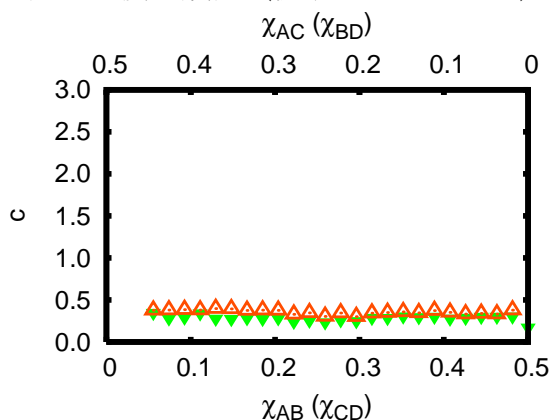


図4：接触頻度 (通常アンサンブル)

