

## 三次元 SSSV 方程式の開発

(京大院工\*, 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット\*\*)

○笠原 健人\*, 佐藤 啓文\*\*\*

## Development of three dimensional SSSV equation

(Dept. Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University\*, ESICB, Kyoto University\*\*)

○ Kento Kasahara\*, Hirofumi Sato\*\*\*

### 【緒言】

溶液中における分子の拡散過程は、非常に重要な過程である。例えば、リチウムイオン二次電池の電解質溶液中におけるリチウムイオンの拡散は電池の性能に密接に関連している。拡散過程に対する理論的アプローチの一つとして、分子性液体の拡散方程式理論である SSSV (Site-Site Smoluchowski-Vlasov) 方程式があり [1], 液体構造の時空間変化を追跡することが可能である。SSSV 方程式理論は短時間領域でのダイナミクスの記述には適してはいないものの、時空間変化を解析的に取り扱っているために、長時間領域におけるダイナミクスの記述において有効である。別のアプローチとして分子動力学法があり、この方法では短時間領域でのダイナミクスの良い描像を与えるが、長時間領域に関しては計算負荷のために適用が困難である。従って、SSSV 方程式理論は分子動力学法と相補的な関係にあり、長時間領域のダイナミクスには SSSV 方程式理論が適していると考えられる。しかし、この理論は一次元溶媒和理論に基づいた定式化が行われており、一次元に縮約した時空間変化しか取り扱うことが出来ないために、電極界面近傍や外部電場下などの異方性のある系に適用することは困難である。従って、これらの系に適用するためには、まず三次元の液体構造の時空間変化を取り扱う必要がある。そこで、本研究では SSSV 方程式を三次元溶媒和理論と組み合わせることで、SSSV 方程式の三次元化を行った。

### 【理論】

SSSV 方程式は溶液中での密度ゆらぎ、

$$\delta\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha a}(t)) - \rho_\alpha \quad (1)$$

の時空間発展を記述する方程式である。 $\mathbf{r}_{\alpha a}$  は  $a$  番目の分子の  $\alpha$  サイトの時刻  $t = 0$  での位置、 $\rho_\alpha$  は  $\alpha$  サイトの数密度である。SSSV 方程式を用いると、Fourier 空間 ( $\mathbf{k}$ ) における液体構造の時空間変化を記述する van-Hove 相関関数に関する微分方程式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{G}(\mathbf{k}, t) = -k^2 \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\Phi}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{G}(\mathbf{k}, t) \quad (2)$$

$\mathbf{G}(\mathbf{k}, t)$  は van-Hove 相関関数  $G_{\alpha\beta}(r, t) = \rho_\beta^{-1} \langle \delta\rho_\alpha(\mathbf{r}, t) \delta\rho_\beta(\mathbf{r} = \mathbf{0}, t = 0) \rangle$  の Fourier 変換を要素とする行列、 $\mathbf{D}$ ,  $\boldsymbol{\rho}$  は各サイトの拡散係数および数密度を要素とする対角行列であり、 $\boldsymbol{\Phi}(\mathbf{k})$  は密度-密度相関関数 ( $\delta\rho, \delta\rho$ ) の逆行列を表し、これは RISM 理論により求めることが可能である。Laplace 変換を施すことにより、式 (2) は次式のように表すことが出来る。

$$\mathbf{G}(\mathbf{k}, s) = \{s\mathbf{1} + k^2 \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\Phi}(\mathbf{k})\}^{-1} \cdot \mathbf{G}(\mathbf{k}, t = 0) \quad (3)$$

Iida らは、式 (3) 中の行列  $\mathbf{A}(\mathbf{k}) \equiv s\mathbf{1} + k^2\mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\Phi}(\mathbf{k})$  を溶質部分 ( $u$ ) と溶媒部分 ( $v$ ) にブロック行列として分割することで、SSSV 方程式を純溶媒系から溶質-溶媒系に拡張した [2]。本研究においても、同様の手法を適用することが出来る。まず、 $\mathbf{A}(\mathbf{k})$  をブロック対角行列に分割し、さらに溶質分子の濃度を  $\rho^u \rightarrow 0$  とすると、この行列は次式で表される。

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} s + k^2 D^u & \mathbf{0} \\ -k^2 \mathbf{D}^v \cdot \boldsymbol{\rho}^v \cdot \mathbf{c}^{vu}(\mathbf{k}) & s\mathbf{1} + k^2 \mathbf{D}^v \cdot \boldsymbol{\rho}^v \cdot \boldsymbol{\Phi}^{vv}(k) \end{pmatrix} \quad (4)$$

$\mathbf{c}^{vu}(\mathbf{k})$  は溶質-溶媒間の直接相関関数である。溶媒-溶媒部分のブロック行列を、

$$k^2 \mathbf{D}^v \cdot \boldsymbol{\rho}^v \cdot \boldsymbol{\Phi}^{vv}(k) = \mathbf{P}^v(k) \cdot \boldsymbol{\lambda}^v(k) \cdot \mathbf{P}^{v-1}(k) \quad (5)$$

のように対角化し、これを用いることで  $\mathbf{A}(\mathbf{k})$  の逆行列を次式で表すことが出来る。

$$\mathbf{A}(\mathbf{k})^{-1} = \begin{pmatrix} (s + k^2 D^u)^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{P}^v(k) \cdot (s\mathbf{1} + \boldsymbol{\lambda}^v(k))^{-1} \cdot \mathbf{P}^{v-1}(k) & \\ \cdot k^2 \mathbf{D}^v \cdot \boldsymbol{\rho}^v \cdot \mathbf{c}^{vu}(\mathbf{k}) & \mathbf{P}^v(k) \cdot (s\mathbf{1} + \boldsymbol{\lambda}^v(k))^{-1} \cdot \mathbf{P}^{v-1}(k) \\ \cdot (s + k^2 D^u)^{-1} & \end{pmatrix} \quad (6)$$

式 (6) を式 (3) に代入することで、Laplace 逆変換を行うことで、Fourier 空間上における溶質の self-part に関する van Hove 相関関数  $G^{uu}(\mathbf{k}, t)$  および溶質-溶媒間の van Hove 相関関数  $\mathbf{G}^{vu}(\mathbf{k}, t)$  の解析的な表式を得る。

$$\begin{aligned} G^{uu}(\mathbf{k}, t) &= \exp[-k^2 D^u t] \\ \mathbf{G}^{vu}(\mathbf{k}, t) &= \mathbf{P}^v(k) \cdot \mathbf{B}^{vu}(\mathbf{k}) + \mathbf{P}^v(k) \cdot \exp[-\boldsymbol{\lambda}^v(k) t] \cdot \mathbf{P}^{v-1}(k) \cdot \boldsymbol{\rho}^v \cdot \mathbf{h}^{vu}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 $\mathbf{B}^{vu}(\mathbf{k})$  は、

$$\mathbf{B}_\alpha^{vu}(\mathbf{k}) = \begin{cases} \frac{1}{k^2 D^u - \lambda_\alpha^v(k)} (\exp[-\lambda_\alpha^v(k) t] - \exp[-k^2 D^u t]) \{ \mathbf{P}^{v-1}(k) \cdot (k^2 \mathbf{D}^v \cdot \boldsymbol{\rho}^v \cdot \mathbf{c}^{vu}(\mathbf{k})) \}_\alpha & (\lambda_\alpha^v(k) \neq k^2 D^u) \\ t \exp[-\lambda_\alpha^v(k) t] \{ \mathbf{P}^{v-1}(k) \cdot (k^2 \mathbf{D}^v \cdot \boldsymbol{\rho}^v \cdot \mathbf{c}^{vu}(\mathbf{k})) \}_\alpha & (\lambda_\alpha^v(k) = k^2 D^u) \end{cases} \quad (8)$$

を要素とする行列であり、 $\mathbf{h}^{vu}(\mathbf{k})$  は全相関関数である。式 (7) を Fourier 逆変換することにより、実空間上における van Hove 相関関数が得られる。式 (7) 中に含まれる関数  $\mathbf{h}^{vu}(\mathbf{k})$  および  $\mathbf{c}^{vu}(\mathbf{k})$  は、3D-RISM 法 [3] や MC-MOZ 法 [4] などの三次元溶媒和理論を用いることで評価出来るため、この式から三次元の溶媒和構造の時空間変化を追跡することが可能である。

実際の計算結果は、当日報告する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4619 (1992).
- [2] K. Iida and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **137**, 034506 (2012).
- [3] A. Kovalenko and F. Hirata, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 237 (1998).
- [4] D. Yokogawa, H. Sato, T. Imai and S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **130**, 064111 (2009).