

1E16

力学と統計力学の混合表示による凝縮相反応論の試み： エントロピー汎関数による枠組み

東大院総合文化 ○高塚和夫, 松本健太郎

Chemical reaction dynamics in condensed phases
in a mixed dynamical and statistical representation in terms of entropy functional

(Univ. Tokyo) ○Kazuo Takatsuka and Kentaro Matsumoto

【目的】 本研究では、我々が築いてきた非断熱電子動力学を含む気相化学反動動力学理論 [1] や多体量子動力学 [2] を凝縮相 (特に溶液や固体表面) に埋め込むための理論を準備する。それを通して、動力学と統計力学の関係を理解することに寄与したい。

【序論】 わが国には世界に冠たる溶液論, 液体内反応論, 関連する統計理論, 分子動力学 (MD) など研究がある。代表例として, 森-Zwanzig の理論, 大峯らの動的液体構造論や RISM-SCF 法 [3] を挙げておきたい [4]。この方法も含めて, 自由エネルギーの計算方法の発展 [5] もあり, 最近では液体内での平衡系あるいはそこへの緩和の諸現象の「分子論的研究」が計算機のレベルで実現されてきている。その中で, 長岡ら [6] と Yang ら [7] は, 溶液内化学反応を平衡に緩和していく過程とみなして興味深い方法論を提案している: Q_1, Q_2 をそれぞれ, 溶質 (反応系) と溶媒の座標だとして, 以下のような擬分配関数を考える

$$Z(Q_1) = \int \exp(-\beta V(Q_1, Q_2)) dQ_2, \quad (1)$$

ここで, $\beta = 1/k_B T$ で, T は温度, k_B はボルツマン定数。この $Z(Q_1)$ を擬自由エネルギーに変換する,

$$A(Q_1) = -k_B T \log Z(Q_1). \quad (2)$$

溶質は, この擬自由エネルギー曲面上を, 次の式に従って down-hill path を描きながらその最小値へ駆け下る,

$$-\frac{\partial A(Q_1)}{\partial Q_1} = \frac{1}{Z(Q_1)} \int \left[-\frac{\partial V(Q_1, Q_2)}{\partial Q_1} \right] \exp(-\beta V(Q_1, Q_2)) dQ_2 = \left\langle -\frac{\partial V(Q_1, Q_2)}{\partial Q_1} \right\rangle_{Q_2}. \quad (3)$$

この理論は, 液体内反応は量子化学的ポテンシャルエネルギー面ではなく, 自由エネルギー面を緩和していく, という魅力的なアイデアを具体的に表現したものになっている。また, その有用性も明らかになっている。ただし, この理論では温度が外部から導入されるパラメータになっているので, 反応により生成される温度場の変化や, 温度勾配により駆動する動力学を扱うことは難しい。(固体表面上の原子クラスターの生成分解における反応熱による時空間温度揺らぎについては [8] を参照。) また, 緩和した後の生成物の構造は別として, 反応動力学経路や反応速度過程など, 実時間かつ現実の非平衡動力学過程を追跡することは, スコ

ープの外に置かれている。このような問題意識の下に、以下のように簡単な定式化を行う。

【統計溶媒に埋め込まれた動力学】 上と同様に全体の座標を $Q = (Q^{(1)}, Q^{(2)})$ のように分ける。ここでは Q_2 は統計力学で扱う溶媒（統計的溶媒）を表し、 Q_1 は溶質（反応系）と動力学的に扱う溶媒（動力学的溶媒）を同時に含むものとする。特に、溶媒が反応剤として反応自身に直接関与する反応をも想定している。運動量 $P = (P^{(1)}, P^{(2)})$ も同様に定義する。また、全系のハミルトニアンを $H = (P^{(1)2} / 2 + P^{(2)2} / 2) + V(Q^{(1)}, Q^{(2)})$ とし、相互作用は $V(Q^{(1)}, Q^{(2)}) = V^{(1)}(Q^{(1)}) + V^{(2)}(Q^{(2)}) + V^{(12)}(Q^{(1)}, Q^{(2)})$ と自然な分割を行う。巨視系全体はエネルギー E を保存するものとする。この座標系で以下の量を定義する：

$$\text{状態数汎関数} \quad \Gamma(E, Q^{(1)}, P^{(1)}) \equiv h^{-3N_2} \int \theta(E - H(Q, P)) dQ^{(2)} dP^{(2)} \quad (4)$$

$$\text{状態密度汎関数} \quad \Omega(E, Q^{(1)}, P^{(1)}) \equiv h^{-3N_2} \int \delta(E - H(Q, P)) dQ^{(2)} dP^{(2)} \quad (5)$$

$$\text{エントロピー汎関数} \quad S(\mathbf{X}) \equiv k_B \log \Gamma(E, Q^{(1)}, P^{(1)}) \quad (6)$$

これらから、 $\partial S(\mathbf{X}) / \partial E = k_B \Omega(\mathbf{X}) / \Gamma(\mathbf{X}) = 1 / T(\mathbf{X})$ を通して温度時空間分布が得られる。ただし、 $\mathbf{X} = (E, Q^{(1)}, P^{(1)})$ 。また、 N_2 は統計溶媒の粒子数。これら諸量の定義により、 Q_1 系内の分子に働く力に関して、次の恒等式を得る。

$$F_i^{(1)} = T(\mathbf{X}) \frac{\partial}{\partial Q_i^{(1)}} S(\mathbf{X}). \quad (7)$$

また、Helmholtz の A-関数（自由エネルギー）を $A(\mathbf{X}) = E - T(\mathbf{X})S(\mathbf{X})$ と拡張すると、

$$F_i^{(1)} = -\frac{\partial}{\partial Q_i^{(1)}} A(\mathbf{X}) - S(\mathbf{X}) \frac{\partial}{\partial Q_i^{(1)}} T(\mathbf{X}) \quad (8)$$

となり、緩和だけではなく実ダイナミクスを考える場合には、右辺第二項（第一項に拮抗する方向に働くことが多い）が必要である。

さらに、化学ポテンシャル汎関数

$$S_{N_2+\Delta N}(T, Q^{(1)}, P^{(1)}) - S_{N_2}(T, Q^{(1)}, P^{(1)}) \simeq -\frac{\mu(T, Q^{(1)}, P^{(1)}; N_2)}{T} \Delta N \quad (9)$$

を考えることで、理論的に統計溶媒の分子数が無限系（アボガドロ数系）に接続できる。定義されたこれらの諸量や関係式の物理的な意味内容については講演に譲る。原子クラスター中での分解反応の数値計算例を示しつつ、問題点等も議論したい。

[1] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, Y. Arasaki, “*Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*”. (World Scientific, 2015).

[2] S. Takahashi and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **89**, 012108 (2014); 012109 (2014).

[3] “*Molecular Theory of Solvation - Understanding Chemical Reactivity-*” (F. Hirata Ed. Springer, 2003).

[4] 包括的な解説群として、「巨大分子系の計算化学」（大峯，高塚他編，化学同人，2012）。

[5] N. Matsubayashi and M. Nakahara, J. Chem. Phys. **113**, 6070 (2000); **117**, 3605 (2002).

[6] N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka, and T. Yamabe, Int. J. Quantum. Chem. **70**, 95 (1998).

[7] Y. Zhang, H. Liu, and W. Yang, J. Chem. Phys. **112**, 3483 (2000).

[8] S. Yaguma, K. Odagiri, and K. Takatsuka, Physica D **197**, 34 (2004).