

分子性液体中における拡散律速反応

(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*,**

**A theory of diffusion controlled reactions
in polyatomic molecule system**(Dept. Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University*,
ESICB, Kyoto University**)

○ Kento Kasahara*, Hirofumi Sato*,**

【緒言】 拡散律速反応は、反応の活性化エネルギーが小さく、反応分子同士が接近する拡散過程により速度定数が決まる反応である。拡散律速反応の代表例として蛍光消光反応があり、これまでこの反応ダイナミクスに対して、反応過程を記述する境界条件を課した Smoluchowski 方程式や Fokker-Planck-Kramers 方程式による取り扱いが提案されている [1]。しかし、これら従来の理論は、分子を球で近似した単純液体にのみ展開されてきたために、反応分子の形状、ポテンシャル等の分子の個性が反応ダイナミクスへ及ぼす効果についての知見は未だ乏しい。分子動力学 (MD) 法に基づく反応ダイナミクスのシミュレーション方法 [2] が提案されており、原理的には分子性液体に適用することが可能であるが、通常の平衡 MD に比べて、統計収束した結果を得るために必要な計算コストは大きい。また、実験系では励起分子、消光分子ともに低濃度であることも、MD 法による取り扱いを困難にさせている。このような状況から、統計サンプリングを必要としない理論的なアプローチが必要である。本研究では、液体の積分方程式理論と Zwanzig-Mori の射影演算子法に基づき、分子性液体中における拡散律速反応ダイナミクス理論の枠組みの構築を行った。また、本理論を二原子分子からなる液体系に適用し、MD 法で得られた結果と比較することで理論の妥当性の検証を行った。

【理論】 励起した分子 $A(A^*)$ の消光剤 B による失活反応 $A^* + B \rightarrow A + B$ を考える際、重要となるのは A^* 分子周囲の B 分子の運動である。そこで、 A^* 分子を座標原点に固定し、 A^* が作り出す外場の下での溶媒に囲まれた B 分子 1 つの運動を記述する方程式を Zwanzig-Mori の射影演算子法により導出する。 B 分子を構成する原子 λ の一分子密度場

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{A\lambda}(t)), \quad (1)$$

の組を運動変数として採用する。 $\mathbf{r}_{A\lambda}(t)$ は A^* から眺めた λ 原子の位置ベクトルである。内積を $(X, Y) \equiv V \langle XY \rangle$ (V は系の体積, $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均) と定義する。射影演算子法により、次式に示す密度場に対する一般化 Langevin 方程式が得られる。

$$\frac{d}{dt} \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = - \sum_\mu \int d\mathbf{r}' \int d\tau K_{\lambda\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) \rho_\mu(\mathbf{r}', t - \tau) + R_\lambda(\mathbf{r}, t). \quad (2)$$

$R_\lambda(\mathbf{r}, t)$ は揺動力, $K_{\lambda\mu}(\mathbf{r}, t)$ は記憶関数

$$K_{\lambda\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \sum_\nu \int d\mathbf{r}'' (\dot{\rho}_\lambda(\mathbf{r}), \exp[iQLt] \dot{\rho}_\nu(\mathbf{r}'')) (\rho_\nu(\mathbf{r}''), \rho_\mu(\mathbf{r}'))^{-1}, \quad (3)$$

である。また、 $i\mathcal{L}$ は系の Liouville 演算子、 \mathcal{P} は $\{\rho_\lambda(\mathbf{r})\}$ で張られる部分空間に運動変数を射影する演算子、 $\mathcal{Q} = \hat{1} - \mathcal{P}$ である。式 (3) より、記憶関数に含まれる二つの相関関数を求めることにより、密度場に対する運動方程式を得ることが出来る。 $(\dot{\rho}_\lambda(\mathbf{r}), \exp[i\mathcal{Q}\mathcal{L}t]\dot{\rho}_\mu(\mathbf{r}'))$ については、分子の回転運動が分子を構成する原子の並進運動によって表現でき、速度場が overdamped Langevin 方程式に従うと仮定する [3]。 $(\rho_\nu(\mathbf{r}''), \rho_\mu(\mathbf{r}'))^{-1}$ については uu-3D-RISM 方程式と HNC 方程式の汎関数微分 [4, 5] によって得られる近似的な表式を用いる。これらの手続きを経て以下に示す分子性液体における Smoluchowski 方程式が得られる。

$$\frac{d}{dt}\rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = -D_B \nabla \cdot \left[\sum_\mu \int d\mathbf{r}' g_\lambda(\mathbf{r}) \nabla \omega_{\lambda\mu}^{-1}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_\mu(\mathbf{r}', t) - h_\lambda(\mathbf{r}) \nabla \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{k_B T} \nabla U_\lambda(\mathbf{r}) \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (4)$$

D_B は B 分子の拡散係数、 $g_\lambda(\mathbf{r})$ は空間分布関数、 $U_\lambda(\mathbf{r})$ は平均力ポテンシャルである。 $\omega_{\lambda\mu}(r)$ は分子内相関関数であり、B 分子の形状を記述する。単純液体の場合、この方程式は従来の Smoluchowski 方程式に一致する。

式 (4) に反応を記述する境界条件を課すことで、拡散律速反応の記述を行うことが出来る。本研究では、次式に示す完全吸収型境界条件を用いた。

$$\rho_\lambda(\mathbf{R}, t) = 0 \quad \text{for } \mathbf{R} \in \{S_{\alpha\lambda}\}_{\alpha \in A^*}. \quad (5)$$

$S_{\alpha\lambda}$ は α 原子を中心とする反応球面であり、球面半径を Lennard-Jones ポテンシャルの σ パラメータから Lorentz-Berthelot 則を用いて決定した。

【計算条件】本理論を液体 N_2 (177 K, $1.8663 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-3}$) に適用した。この系では、A, B ともに N_2 分子とした。初期分布を $\rho_B(\mathbf{r}, t=0)/\rho_B = g_B(\mathbf{r})$ とし、 $g_B(\mathbf{r})$ を uu-3D-RISM 方程式により計算した。A, B の拡散係数として、MD 法により求めた $3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ を使い、A, B の拡散係数の和を相対拡散係数として、式 (4) に代入した。また、同じ条件で MD 法でも Dong-Baros-Andre (DBA) モデル [2] を用いて拡散律速反応のシミュレーションを行った。MD 計算では、系中の N_2 分子の数を 256 個とし、反応開始時 ($t = 0$) では A, B 分子の数をそれぞれ 240, 16 個とした。

【結果と考察】

B 分子の分布の時間変化を Fig. 1 に示す。短時間領域では主に A^* 分子に最近接 (1st peak) の B 分子の存在確率が減少しており、時間が経つにつれて、徐々に遠距離での存在確率が減少していることが分かる。本理論と MD 法の結果を比較すると、2.0 ps 以下では 1st peak の高さに差異が顕著に現れている。しかし、5.0 ps 以上では、両者は概ね良く一致しており、本理論は長時間領域において適切な記述ができていると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Ibuki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 134506 (2006).
- [2] W. Dong *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4693 (1989).
- [3] F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4619 (1992).
- [4] Y. Kiyota *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 3803 (2011).
- [5] T. Yamaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **123**, 34504 (2005).

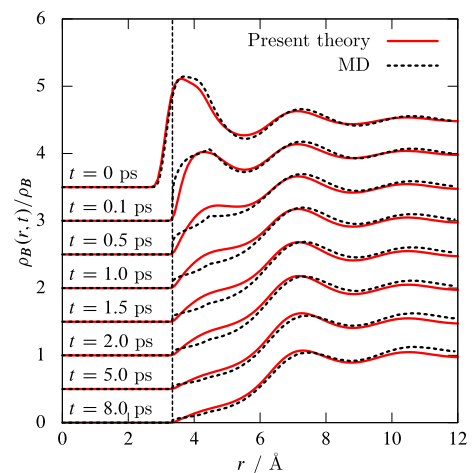


Fig. 1: 液体 N_2 における消光剤分子 B の分布の時間変化。