

Red Moon 法における化学反応系の実時間発展理論：

二次の可逆反応系への適用

¹名大院情報, ²京大 ESICB, ³CREST-JST○鈴木 雄一¹, 長岡 正隆^{1,2,3}**A theory of physical time evolution for chemical reaction system in Red Moon methodology: application to reversible second-order reaction**○Suzuki Yuichi¹, Nagaoka Masataka^{1,2,3}¹Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan²Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Japan³Core Research for Evolutional Science and Technology, Japan

【Abstract】 Instantaneous and microscopic structures of a whole chemical reaction system offers important insight into understanding unknown chemical phenomena. In accordance with the progress of a number of simultaneous elementary reactions, the Red Moon (RM) method is capable to simulate atomistically complex chemical reaction systems. In the present study, we propose a theory of physical time evolution for the systems in the RM methodology. For a demonstration of the theory, we chose the gaseous reaction system in which $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ occurs. First, the process of chemical reaction was simulated from the initial system containing a number of H_2 and I_2 molecules. Then, we applied the theory to the system, and showed that the calculated half-lives τ 's of $[\text{H}_2]$ reproduce well the analytical one. Therefore, the application of the present theory with the RM method makes it possible to atomistically analyze the time evolution of complex chemical reaction systems to chemical equilibrium.

【序】我々は、大規模な複合化学反応系のアトミスティックシミュレーションを実現するために、Red Moon (RM) 法 (混合 MC/MD 反応法) [1]を開発した。これまでに、本手法を、逆浸透膜として用いられる芳香族ポリアミド膜[2]や二次電池の負極表面に生成される不動態被膜[3,4]などの形成過程に適用し、それら集合体構造の微視的機構を解明してきた。本研究では、そのような複合化学反応系の経時変化を原子レベルで解析するために、本手法における化学反応過程を実時間発展として解釈する理論を提案する[5]。本理論の適用例として、気体状態の二次の可逆反応系 ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$) を対象に選び、三つの温度条件 (300K, 500K, 700K) における各 RM シミュレーションの結果をもとに各成分濃度の実際の時間変化の解析を試みた[5]。

【方法】RM シミュレーションを実時間発展として解釈するために、まず、ある化学反応系においてある特定の成分 A_i の濃度変化に着目する。このとき、一般に、微小濃度変化 $d[A_i]$ に対応する微小時間 dt は、 $d[A_i]$ と、時間 t と A_i が関わる全反応の反応速度定数群 $\{k^{R_i}\}$ 及び濃度群 $\{[A_i]\}$ の関数 f_{A_i} を用いて次式のように書ける。

$$dt = d[A_i] / f_{A_i}(t, \{k^{R_i}\}, \{[A_i]\}) \quad (1)$$

次に、成分 A_i に関するある MC/MD サイクル k での有効時間を差分 $\Delta t_{A_i,k}$ として表す

と、サンプル間で平均したそのサイクル前後での濃度変化 $\Delta\langle[A_i]_k\rangle$ とそのサイクル k での濃度群 $\{\langle[A_i]_k\rangle\}$ を代入することにより、 $\Delta t_{A_i,k}$ は次式のように求められる。

$$\Delta t_{A_i,k} = \Delta\langle[A_i]_k\rangle / f_{A_i}(t, \{k^{R_i}\}, \{\langle[A_i]_k\rangle\}) \quad (2)$$

最後に、この $\Delta t_{A_i,k}$ を MC/MD サイクル数 $N_{\text{MC/MD cycle}}$ で積算することにより、次式のように t が算出できる。

$$t = \sum_{k=1}^{N_{\text{MC/MD cycle}}} \Delta t_{A_i,k} \quad (3)$$

【結果・考察】 図(a)に、500K における RM シミュレーションで得られた成分 H_2 と HI の MC/MD サイクルに対する濃度変化を示した。それらの濃度変化から、~3000 サイクル以降では系

が平衡状態に達したと見なせる。そこで、平衡状態における水素分子濃度 $[\text{H}_2]_{\text{eq}}$ と平衡定数 K_{eq} を 4001 から 6000 サイクル間で平均して計算し、対応する実験値とともに表に示した。その結果、全ての温度条件において実験値と非常によく一致することが分かった。

そこで次に、成分 H_2 に着目し、その正味の反応速度式を構築した後に、(1)式から(3)式と同様の手順により、以下のような時間 t を算出する式が得られた。

$$t = \sum_{k=1}^{N_{\text{MC/MD cycle}}} \Delta t_{\text{H}_2,k} \quad (4a)$$

$$= \sum_{k=1}^{N_{\text{MC/MD cycle}}} \frac{\Delta\langle[\text{H}_2]_k\rangle}{k_b \langle[\text{HI}]_k\rangle^2 - k_f \langle[\text{H}_2]_k\rangle \langle[\text{I}_2]_k\rangle} \quad (4b)$$

ここで、 k_f と k_b はそれぞれ正反応と逆反応の速度定数を表す。この(4b)式を用いることにより、図(b)に示す成分 H_2 と HI の時間に対する濃度変化が得られた。それらの曲線は、反応速度式を解析的に解いた濃度変化をよく再現した。したがって、RM 法に対する本理論は、化学反応系の実時間発展を解析する上で非常に有効な方法であると言える。発表当日は、RM 方法論と実時間発展理論についてより詳細に議論する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, Chem. Phys. Lett., 583, 80 (2013).
- [2] Y. Suzuki, Y. Koyano, M. Nagaoka, J. Phys. Chem. B, 119(22), 6776 (2015).
- [3] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, J. Phys. Chem. C, 118(20), 10874 (2014).
- [4] N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppala, M. Nagaoka, J. Phys. Chem. C, 119(32), 18046 (2015).
- [5] Y. Suzuki, M. Nagaoka, J. Chem. Phys., 146, 204102 (2017).

表. 平衡状態における水素分子濃度 $[\text{H}_2]_{\text{eq}}$ 及び平衡定数 K_{eq}

Temperature	$[\text{H}_2]_{\text{eq}} (= [\text{I}_2]_{\text{eq}})$		$K_{\text{eq}} (= [\text{HI}]_{\text{eq}}^2 / [\text{H}_2]_{\text{eq}} [\text{I}_2]_{\text{eq}})$	
	calc.	exp.	calc.	exp.
300K	0.86	0.83	834.0	912.0
500K	1.93	1.99	119.6	129.0
700K	2.80	2.82	56.0	54.9

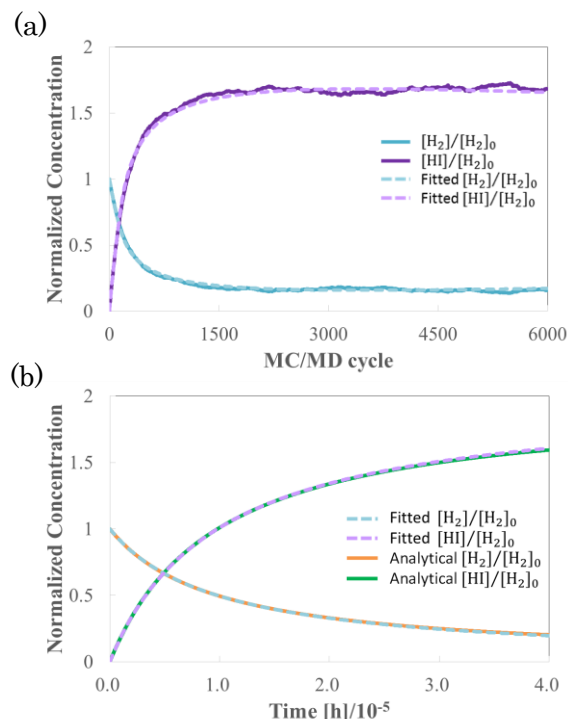


図. 500 K における成分 H_2 と HI の(a)MC/MD サイクルに対する濃度変化、及び(b)時間に対する濃度変化とその解析解