

イオンペア結合解離ダイナミクスにおける溶媒の運動モード

静岡大・理
○河合 信之輔

Effective Dynamical Modes in an Ion-pair Dissociation Reaction in Solution

○Shinnosuke Kawai
Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University, Japan

【Abstract】 Dynamics of molecules in the liquid phase takes place under the influence of a huge number of solvent molecules. The present study aims to establish a theoretical framework that extracts a small number of essential coordinates to describe and analyze such phenomena. The reaction of $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq})$ is taken as an example. Starting with time series data obtained by molecular dynamics simulation, the present method first extracts the generalized Langevin equation [1] that describes the time evolution of the inter-ion distance R . Then, by introducing some additional variables X_m through an integral transformation [2], the equation is rendered into a low-dimensional equation of motion that contains no explicit dependence on the past. The two-dimensional distribution of (R, X_1) obtained for the $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ system exhibits the existence of two distinct regions along the vertical axis at $R \approx 3.7 \text{ \AA}$, which corresponds to the “barrier top” on the one-dimensional free energy surface along R , indicating a strong involvement of the solvent coordinate in the reaction.

溶液中における拡散や化学反応などの動的現象は、溶媒を含めた多数の原子・分子の間の複雑な相互作用のもとで起こる。原理的には、これら全ての原子の位置と速度を「座標」としてとれば現象を記述することが可能であり、実際に分子動力学シミュレーションではそのような方程式をコンピュータに解かせている。しかし、計算の結果に解釈を与え、科学的洞察を得ようとした場合、全ての原子の座標を頭わに扱うのでは見通しが悪く、全系の一部（「部分系」）だけに着目して解析し、それ以外の部分を「環境」とみなして記述することが有効である。ただし、この場合の部分系は独立したものではなく、常に環境との相互作用下にあることに注意が必要である。

環境との相互作用下にある部分系のダイナミクスを記述する目的で使われる形式の一つとして、次の形で与えられる一般化ランジュバン方程式がよく知られている [1] :

$$\ddot{R} = -\frac{\partial V(R)}{\partial R} - \int_0^t \gamma(t-t')\dot{R}(t')dt' + \xi(t)$$

ここで、 t は時刻、 R 分系を記述する座標、 $V(R)$ は平均力ポテンシャル、 γ は摩擦核、 ξ はランダム力であり、文字の上の点は時間微分を表す。右辺第 2 項に現れる摩擦項は、部分系の速度の履歴に依存する「記憶項」の形をしており、部分系と周囲の環境との間の動的な相互作用を表している。

著者らは最近[2,3], 実効的な自由度 X_m を導入することにより, 一般化ランジュバン方程式を次のように過去への依存が無い方程式に書き換えられることを示した:

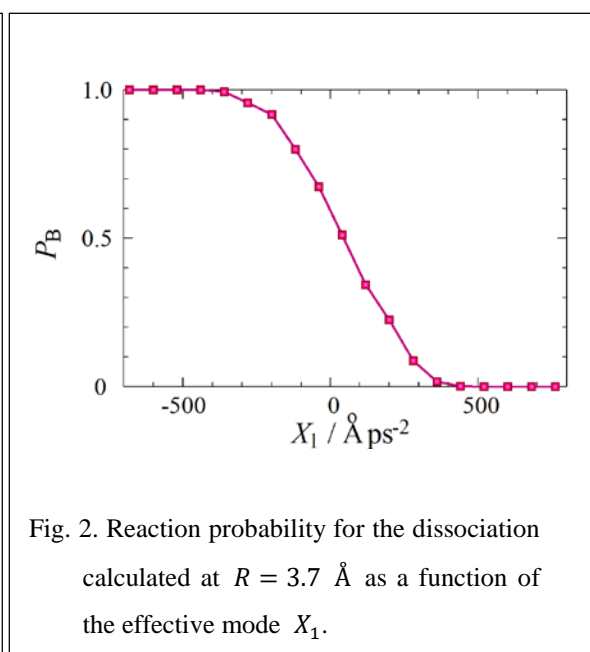
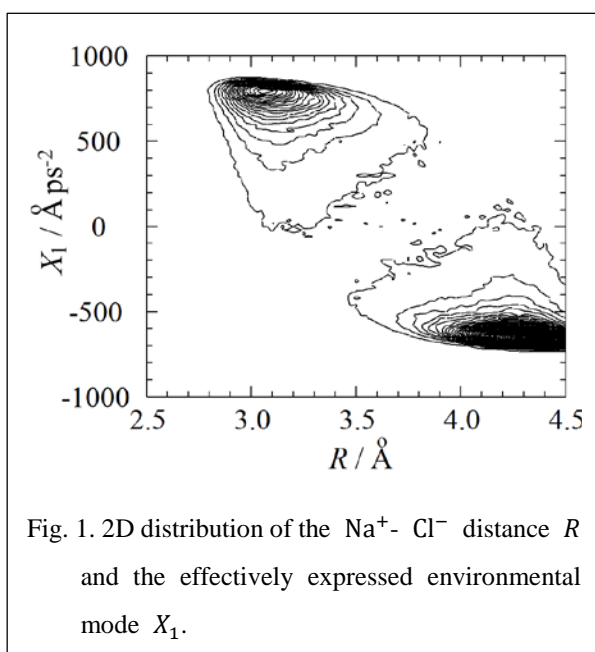
$$\ddot{R} = -\frac{\partial V(R)}{\partial R} + \sum_m X_m$$

$$\dot{X}_m = i\alpha_m X_m + c_m \dot{R} + b_m \eta(t)$$

ここで X_m は新たに導入された力学変数であり, α_m, c_m, b_m は定数, $\eta(t)$ は白色ノイズである。この X_m は, 環境中に存在する動的な自由度を実効的に表しているものと考えられる。

今回の講演では, 溶液中の動的現象の中で最も基本的なものの一つである Na^+ - Cl^- イオンペアの結合解離反応 $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{aq})$ に, 本手法を適用した結果を報告する。先行研究[4]では, 分子動力学シミュレーションの結果によるいくつかの状況証拠から, 本反応は Na^+ - Cl^- イオン間距離 R に溶媒の自由度が強く相互作用し, 両者が協奏的に変化する形で反応が進行すると推察した。しかし, 「溶媒の自由度」とされるものの具体的な表現は不明である。そこで, より数理的な解析を行う目的で, 一般化ランジュバン方程式を用いて Na^+ - Cl^- 間距離 R の時間変化に対して本研究の手法を適用した。

分子動力学シミュレーションの結果から摩擦核 $\gamma(\tau)$ を求め, これに[2]の手法を当てはめて実効的環境自由度 X_m ($m = 1, 2, 3$) の時系列を得た。得られた時系列から, (R, X_m) の 2 次元分布を計算した結果 (図 1), 先行研究[4]が推測して描いたエネルギー地形と同様の, $R \approx 3.7 \text{ \AA}$ (反応障壁の頂上) 付近において縦軸方向に 2 個の山をもつ形状が得られた。また, 障壁上における反応確率が X_1 の値に強く依存することも確認された (図 2)。



[1] Mori, *Progr. Theor. Phys.*, **33**, 423 (1965); Kubo, *Rep. Progr. Phys.*, **29**, 255 (1966); Zwanzig, "Nonequilibrium Statistical Mechanics"

[2] S. Kawai, *J. Chem. Phys.*, **143**, 094010 (2015)

[3] S. Kawai and Y. Miyazaki, *J. Chem. Phys.*, **145**, 094102 (2016)

[4] P. L. Geissler, C. Dellago, and D. Chandler, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3706 (1999)