

分子性液体中における拡散律速反応ダイナミクス

○笠原 健人¹, 佐藤 啓文^{1,2}¹京大院工, ²京大 ESICB

kkasahara@iron.moleng.kyoto-u.ac.jp

【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、これまでこの反応の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く、現時点では二原子分子液体等、シンプルな系にしか適用されていない[2]。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う。

【理論】 励起した分子 F (F*) の消光剤分子 Q による失活反応 (F*+Q→F+Q) を考える際、重要となるのは F* 分子周囲の Q の運動である。そこで、F* 分子を座標原点に固定し、F* が作り出す外場の下での溶媒に囲まれた Q 分子 1 つの運動を記述する方程式を Mori の射影演算子法により導出する。射影演算子法で用いる運動変数 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ として、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = {}^t \begin{pmatrix} \rho(\mathbf{r}, t) & \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

を採用する(t は転置)。 $\rho(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ は次式で定義される Q 分子の原子サイト λ の密度場, current 場を成分に持つベクトルである、

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

この運動変数を用いて、射影演算子法の手続きを行うことにより、いくつかの近似を経て、 $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$ に関する一般化 Langevin 方程式が与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = & \frac{k_B T}{m_\lambda} \left[\sum_\mu \int d\mathbf{r}' \nabla \cdot \left\{ g_\lambda(\mathbf{r}) \left(\nabla \omega_{\lambda\mu}^{-1}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right) \rho_\mu(\mathbf{r}', t) \right\} \right. \\ & \left. - \nabla \cdot \left\{ (g_\lambda(\mathbf{r}) - 1) \nabla \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) \right\} + \frac{1}{k_B T} \nabla \cdot \left\{ (\nabla U_\lambda(\mathbf{r})) \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) \right\} \right] \\ & - \sum_\mu \int d\mathbf{r}' \int_0^t d\tau K_{\lambda\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - \tau) \frac{d}{d\tau} \rho_\mu(\mathbf{r}', \tau) \end{aligned}$$

m_λ はサイト λ の質量, $g_\lambda(\mathbf{r})$ は空間分布関数, $U_\lambda(\mathbf{r})$ は平均力ポテンシャル及び $K_{\lambda\mu}(\mathbf{r}, t)$ は記憶関数である。 $\omega_{\lambda\mu}(r)$ は分子内相関関数であり、分子の形状を記述する。さらに、Markov 近似や慣性項の無視等の近似を導入することにより、分子系の Smoluchowski 方程式が得られる。また、本理論を単純液体に適用すると、既存の Smoluchowski 方程式に一致する。導出した式に、反応を記述する境界条件を課すことにより、拡散律速反応を扱うことが可能である。

【参考文献】[1] K. Ibuki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 134506 (2006). [2] A. Uwabe *et al.*, *J. Mol. Liq.*, **147**, 30 (2009).