

混合 MC/MD 反応法における化学反応過程の実時間解釈：二次の可逆反応系への適用

○鈴木 雄一¹, 長岡 正隆^{1,2,3}¹名大院情報科学, ²京大 ESICB, ³CREST-JST

suzuki@ncube.human.nagoya-u.ac.jp

【序論】我々は、大規模な複合化学反応系を取り扱うためのアトミスティックシミュレーション手法として混合MC/MD反応法[1]を開発し、現在もその拡張を進めている。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、それらの微視的機構を明らかにしてきた。本研究では、そのような複雑な化学反応系における経時変化の解明に向けて、本手法における化学反応過程に対して実時間解釈を与える理論を提案する。この理論の適用例として、水素とヨウ素からヨウ化水素が生成される二次の可逆反応 ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$) を対象系に選び、各成分濃度の実時間変化の見積もりを試みた。

【理論と方法】一般に、ある成分 A_i に着目したとき、微小時間 dt は、 A_i の微小濃度変化 $d[A_i]$ 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。

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

このとき、成分 A_i に関するある MC/MD サイクル k での有効時間を $\Delta t_{A_i,k}$ とすると、そのサイクル前後での濃度変化 $\Delta[A_i]_k$ とそのサイクルでの濃度群 $\{[A_i]_k\}$ を代入することによって、 $\Delta t_{A_i,k}$ は次式のように導かれる。

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

この $\Delta t_{A_i,k}$ をMC/MDサイクルで積算することによって、時間の見積もりが可能となる。

【結果と考察】混合 MC/MD 反応法によって 500 K におけるこの化学反応過程のシミュレーションを実行した。その結果、図(a)に示す MC/MD サイクルに対する H_2 と HI の濃度変化を得た。この結果をもとに、(2)式を適用して $\Delta t_{\text{H}_2,k}$ を求め、MC/MD サイクルで積算したところ、図(b)に示す時間に対する H_2 と HI の濃度変化を得た。その経時変化は、解析解 (図(b),実線) と非常によく一致した。実際に、成分 H_2 の半減期を求めたところ、 $\sim 9.6 \times 10^4 \text{ h}$ と得られ、解析解 $\sim 9.8 \times 10^4 \text{ h}$ とよい一致を示した。

このように、一般にどのような複雑な反応系においても、反応速度式系の構築ができさえすれば、混合 MC/MD 反応法と本理論の適用によって、その経時変化の解明が可能となる。

発表当日は、対象系の混合 MC/MD 反応法における取り扱いを含め、その化学反応過程の実時間解釈についてより詳細に議論する予定である。

[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).

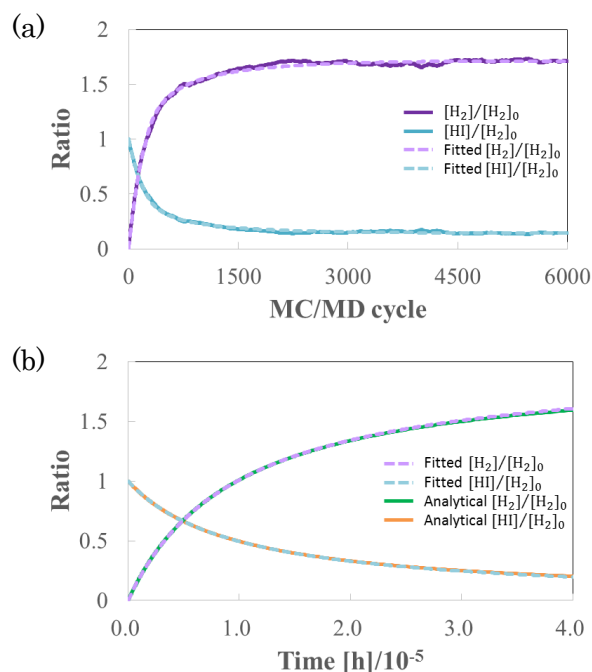


図. 500 K における MC/MD サイクルに対する H_2 と HI の濃度変化(a), 及び時間に対する H_2 と HI の濃度変化とその解析解