

## 拡散律速反応のダイナミクスに対する Smoluchowski 理論の改良

同志社大学工学部 伊吹 和泰

### 1. はじめに

溶液中の化学反応で、もしも、反応物分子同士が衝突すれば必ず直ちに反応が起きるとしたら、反応速度は分子が溶液中を拡散して遭遇するまでの過程で決まる。このような「拡散律速反応」は、溶液反応のダイナミクスに対する分子運動の効果を研究する上で重要な位置を占めている [1,2]。

これまで、拡散律速反応のダイナミクスは、拡散方程式に基づく Smoluchowski 理論 [3] で解析されることが多かったが、ピコ秒程度の短時間領域では、この理論が必ずしも実験をうまく説明しているとは言い難い。ここでは、反応の電子的な過程や熱的な過程から拡散過程を明確に分離して議論するために、いくつかのモデル系における計算機実験を参照系としながら、Smoluchowski 理論のもっている問題点を明確にし、それを改良するための試みについて述べる。

### 2. 蛍光消光反応

代表的な拡散律速反応として、エネルギー移動による蛍光消光反応があげられる。溶媒 S 中に蛍光分子 F と消光剤 Q とが溶けている。平衡状態に達した後、ある瞬間にパルス光を照射して F を F\* に励起する。F\* は、通常ある寿命で蛍光を発して F に戻るが、励起状態にいる間に Q と衝突すれば、エネルギーを Q に渡してしまい、蛍光を発さずに失活してしまう。この、 $F^* + Q \rightarrow F + Q$  の過程が消光反応で、F\* の寿命が無限に長い場合の速度式は次のように書ける。

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -k(t)[Q][F^*] \quad (1)$$

ここで、[A] は化学種 A の濃度をあらわし、 $k(t)$  は反応速度定数である。拡散律速反応の速度定数は、ナノ秒以下の領域で時間に依存することが理論的 [1-3] にも実験的 [4] にも知られている。Q の近くにいる F\* から消光されていくため、Q-F\* の分布が時間とともに変化していくのがその原因である。このような過渡効果を解析するのが、本稿の目的である。

Q が F\* に比べて大過剰に存在するか、あるいは Q は繰り返し反応できるとすれば、式 (1) は一次反応となるので、F\* の生き残り確率  $S(t)$  が次式のように書ける。

$$S(t) = \frac{[F^*](t)}{[F^*](0)} = \exp \left[ -[Q] \int_0^t k(\tau) d\tau \right] \quad (2)$$

### 3. Dong-Baros-Andre (DBA) モデル

蛍光消光反応を理想化したモデルとして、Dong, Baros, and Andre (DBA) のモデル [5] がある (図 1)。このモデルでは、S, F, F\*, Q はすべて質量と直径とが等しい剛体球であるとする。まず、

一成分剛体球  $N$  粒子系の分子動力学 (MD) シミュレーションを行う [6,7]。系が平衡に達した後のある時刻を  $t = 0$  として、剛体球に適当に S, F\*, Q のラベルをつける。その後 Q と衝突した F\* は必ず F に変化するとして MD を続け、F\* の濃度変化を追いかける。F\* は S, F, F\* と衝突しても反応を起こさないから、一つの F\* から見れば Q 以外の球はすべて溶媒 S と同等である。そのため、Q の濃度は重要だが F\* の濃度はあまり重要ではない。

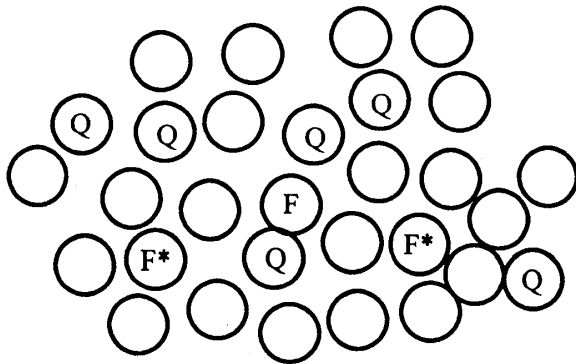


図 1: DBA モデル。

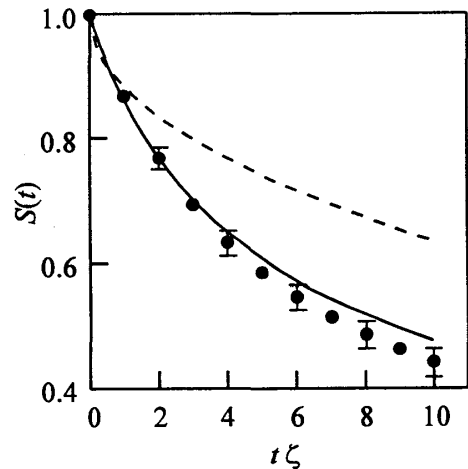


図 2: F\* の生き残り確率の時間変化。● : DBA モデル MD ( $\rho^* = 0.7856$ ,  $N = 500$ ,  $N_Q = 50$ )。破線 : Smoluchowski 理論。

このような計算機実験では、拡散過程以外の効果が結果にまったく影響しない。また、反応半径や拡散係数といったパラメータが任意性なく独立に決められるので、アジャスタブル・パラメータの入り込む余地がなく、理論に対するテストを行うのに最適である。

$\rho^* = \rho\sigma^3 = 0.7856$  ( $\rho$  は剛体球の数密度,  $\sigma$  は直径) で  $N = 500$ ,  $N_Q = 50$  の場合について、結果を図 2 に示す。この条件は、少し密度が低めの液体だと思ってよい [7,8]。摩擦係数  $\zeta$  と剛体球の自己拡散係数  $D_s$  との関係は  $D_s = k_B T / m\zeta$  である ( $m$  は剛体球の質量)。  $\zeta$  は普通の液体では  $0.1 \sim 0.5$  fs 程度の大きさだから、ここで示した結果は数 ps 程度に相当する。ただし、本稿に示す理論と計算機実験との比較は、10 ps 程度まで傾向に変化がないことを確認している。図 2 には Smoluchowski 理論の結果もあわせて示した。この理論が DBA モデルを説明できないことは明らかである。

#### 4. Smoluchowski 理論

Smoluchowski 理論 [1-3] では、半径  $R = \sigma$  の F\* を原点に固定し、大きさがなく相互作用しない Q がその周りを拡散しているとみなす。F\*-Q 相互作用はなく、 $t < 0$  で Q の分布は一様  $n(r, t < 0) = n_0$  である。Q の濃度分布  $n(r, t)$  は球対称で、拡散方程式に従うとする。

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

F\* を固定して考えているので拡散係数  $D$  は相対的拡散係数であり、それは、F\* と Q の自己拡

散係数の和で与えられるとする。この仮定は  $F^*$  と  $Q$  の運動に相関がなければ正しい。

反応は、 $F^*$  による  $Q$  の吸収で置き換える。実際の反応では、 $Q$  には変化はないし  $F^*$  も  $F$  にかわるだけで系から消えてなくなるわけではないが、反応が生じれば  $F^*$  と  $Q$  とのペアはなくなるので、それを「消失」と考える。 $F^*$  が消えるとみなすのも  $Q$  が消えるとみなすのも同等であるが、原点に固定した  $F^*$  は、実は多数の  $F^*$  に関する平均像なので、 $Q$  が消えることにする。ただし、 $Q$  は実際には系から消失はしないので、無限に遠方では  $Q$  の平衡分布が保たれているとする。つまり、 $n(\infty, t) = n_0 = [Q]$  である。

$Q$  は、 $r = R$  の位置まで来れば、必ず  $F^*$  に吸収される。この条件を式にあらわすと次の「完全吸収型境界条件」になるというのが Smoluchowski 理論の非常に重要な仮定である。

$$n(R, t) = 0 \quad (4)$$

これは、「距離  $r = R$  では  $Q$  は直ちに吸収されてしまうので存在できない」という意味である。

反応速度は  $Q$  の吸収速度で与えられ、それと式 (2) から  $F^*$  の生き残り確率が得られる。

$$k(t)n_0 = -4\pi R^2 j_r(R, t) = 4\pi R^2 D \left. \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R} = 4\pi R D \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right) n_0 \quad (5)$$

## 5. 慣性の効果

通常、中性分子間では相互作用が小さく、ポテンシャルを無視した Smoluchowski 理論が有効にはたらくと考えられている。DBA モデルはまさに、Smoluchowski 理論と一致することが期待されているモデルだが、実際にはそうはなっていない。

ここでは、Smoluchowski 理論と一致するようなモデルをシミュレーションで作り出してみる [9]。拡散方程式が導かれる運動方程式は、慣性項のない Langevin 方程式である [10]。

$$0 = -\zeta \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{R}(t)}{m} \quad (6)$$

$\mathbf{R}(t)$  はガウシアン白色ノイズである。ブラウニアン・ダイナミクス (BD) の方法 [11] で、式 (6) に従って大きさのない  $Q$  分子を運動させ、固定した  $F^*$  分子と反応させる。先の DBA モデルの MD シミュレーションと比較できるように、 $N_Q = 50$  の場合について BD シミュレーションを行った。図 3 に示したように、この結果は、当然ながら Smoluchowski 理論と一致する。

次に、BD シミュレーションに用いる運動方程式を、式 (6) ではなく、慣性のあるものに代える。

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = -\zeta \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{R}(t)}{m} \quad (7)$$

左辺の慣性項があるため、速度自己相関関数  $\phi(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle / \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$  の減衰には有限の時間(時定数  $1/\zeta$ )が必要になる。従って、 $\phi(t)$  が完全に減衰していない  $t\zeta < 3 \sim 5$  の領域で、式 (6) を用いた場合との差異が現れることが期待される。

$Q$  の運動に慣性のある BD シミュレーション [9,12] の結果を図 3 に示した。結果は、短時間だけでなく、 $\phi(t)$  が減衰した後の  $t\zeta \simeq 10$  付近でも、慣性のない場合と大きく異なる。これは、慣性効果が単に分子運動を変化させる以上の効果を生じさせていることを示唆している。

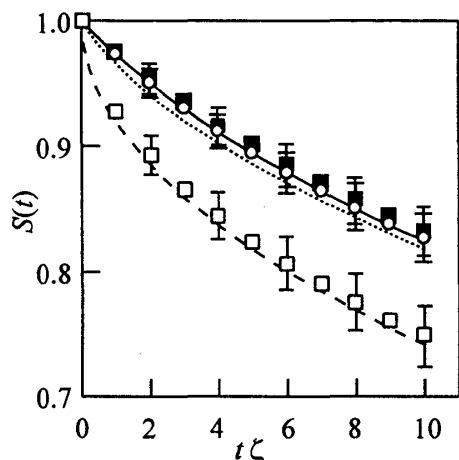


図 3:  $F^*$  の生き残り確率の時間変化。□ : 慣性なし BD。■ : 慣性あり BD。○ : FTP モデル MD ( $\rho^* = 0.7856, N = 500, N_Q = 50$ )。破線 : Smoluchowski 理論。点線 : SCK 理論。実線 : Harris 理論。

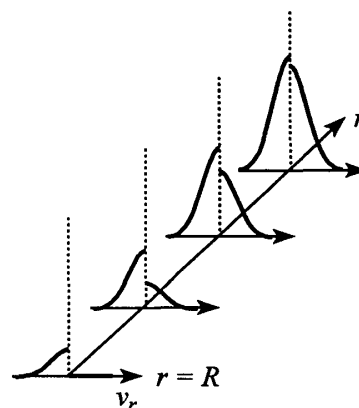


図 4: Half-range Maxwell 分布近似。

## 6. 境界条件の改良

これから Smoluchowski 理論を改良すべき点について述べて行く。しかし、 $F^*$  を原点に固定し、大きな  $Q$  がその周囲を運動していて、反応半径  $R$  に達した  $Q$  が  $F^*$  に吸収されることを反応のモデルとすることには変更を加えない。

衝突によって生じる反応の速度は衝突頻度によって上限が押さえられているが [13], Smoluchowski 理論では、 $k(t=0)$  が無限大になってしまう。この Smoluchowski 理論の問題点は、 $n(R, t) = 0$  の境界条件に由来する。この条件を用いると、 $r = R$  に  $Q$  分子は存在しないにもかかわらず、そこで  $Q$  分子が吸収されてしまうが、それが可能なのは分子の流束  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  を見積もるために Fick の法則を使うからである。 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  は、より精密には位相空間の分布関数  $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$  を用いて、 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{v} f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{v}$  と書くべきである。 $n(R, t) = 0$  ならば当然  $f(\mathbf{v}, R, t) = 0$  だから  $\mathbf{j}(R, t) = 0$  となり、 $r = R$  で分子の吸収は起こり得ない。ただし、分子運動に慣性がなければ Fick の法則は正しいので、そのような特殊な場合に限って  $n(R, t) = 0$  を満たすときでも吸収が起きる。先に示した二つの BD シミュレーションの差異は、主にこの問題に関係している。

Harris [14,15] によれば、衝突すれば必ず吸収されるという条件は、「 $F^*$  に衝突してくる  $Q$  分子はあるが、跳ね返っていく  $Q$  分子はない」と表さなければならない。その条件は、 $v_r$  を  $Q$  の速度の動径方向成分として、次の式で与えられる。

$$f(v_r > 0, R, t) = 0, \quad v_r = \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}}{r} \quad (8)$$

$f(v_r < 0, R, t)$  はゼロではない。それだけの分子が  $r = R$  に存在するからこそ吸収が生じる。

このような、速度分布まで考慮に入れた境界条件を取り扱うために、Langevin 方程式から導か

れる Fokker-Planck 方程式 [10] を出発方程式にする。

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} = \zeta \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot [\mathbf{v} f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)] + \zeta \frac{k_B T}{m} \frac{\partial^2 f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{v}^2} \quad (9)$$

この式を使うことで、境界条件だけでなく、分子運動に対する慣性効果も考慮することができる。初期条件を、速度分布に関しては Maxwell 分布、空間分布に関しては一様として、無限遠点では変化が生じないとし、 $r = R$  で上の境界条件を用いて Fokker-Planck 方程式を解けばよい。速度定数は流束の動径方向成分  $j_r(r, t)$  から次の式で与えられる。

$$k(t)n_0 = -4\pi R^2 j_r(R, t) = -4\pi R^2 \int v_r f(\mathbf{v}, R, t) d\mathbf{v} \quad (10)$$

Fokker-Planck 方程式を式 (8) の条件の下で解析的に解くことはできない。しかし、 $k(t=0)$  は簡単に求めることができる [16]。 $t=0, r=R$  で、 $v_r > 0$  の分子はいなくなるが、 $v_r < 0$  の分子は初期分布のまま Maxwell 分布しているから、次の結果が得られる。

$$k(0) = 4\pi R^2 \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} = k_{\text{coll}} \quad (11)$$

これは、平衡の衝突頻度から見積もられている速度定数の上限値  $k_{\text{coll}}$  [13,17] そのものである。

## 7. Harris 理論

$t > 0$  にいて Fokker-Planck 方程式を解くために、Harris [15] は half-range Maxwell 分布近似を用いた (図 4)。この方法では、分布関数を次の二つの成分の和で与えられるとする。

$$f(\mathbf{v}, r, t) = 2n_+(r, t)F(\mathbf{v})\theta(v_r) + 2n_-(r, t)F(\mathbf{v})\theta(-v_r) \quad (12)$$

ここで、 $F(\mathbf{v})$  は平衡の Maxwell 速度分布で、 $\theta(x)$  は  $x$  が負のときゼロ、正のとき 1 のステップ関数である。全密度  $n(r, t)$  と動径方向の流束  $j_r(r, t)$  は次のようにかける。

$$n(r, t) = n_+(r, t) + n_-(r, t) = N(r, t) \quad (13)$$

$$j_r(r, t) = \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} [n_+(r, t) - n_-(r, t)] = \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} M(r, t) \quad (14)$$

$v_r$  のゼロ次と一次のモーメントの時間発展を Fokker-Planck 方程式から書き下す。

$$\frac{\partial N(r, t)}{\partial t} = -\sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \left[ \frac{\partial M(r, t)}{\partial r} + \frac{2}{r} M(r, t) \right] \quad (15)$$

$$\frac{\partial M(r, t)}{\partial t} = -\zeta M(r, t) - \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \frac{\partial N(r, t)}{\partial r} \quad (16)$$

式 (15) は球対称の連続の方程式である。式 (16) は拡張された Fick の第一法則で、左辺がゼロなら Fick の法則になる。初期条件と、境界条件は次の通りである。

$$N(r, t < 0) = n_0, \quad M(r, t < 0) = 0 \quad (17)$$

$$N(\infty, t) = n_0, \quad M(\infty, t) = 0 \tag{18}$$

$$N(R, t) = n_-(R, t), \quad M(R, t) = -n_-(R, t), \quad N(R, t) = -M(R, t) \tag{19}$$

式 (15) と式 (16) を解いて得られた  $N(r, t)$ ,  $M(r, t)$  のプロファイルを図 5 に,  $k(t)$  と  $S(t)$  の時間変化を図 6 と図 3 に示した。近似のため,  $k(0)$  はわずかに  $k_{\text{coll}}$  よりも大きくなる。

$S(t)$  は, 慣性のある BD シミュレーションを再現している。

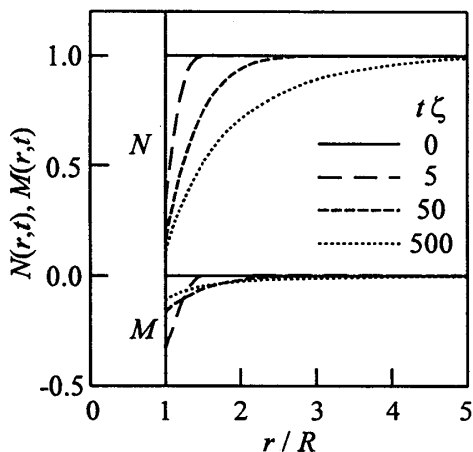


図 5: Harris 理論による  $N(r, t)$  と  $M(r, t)$  の時間変化。

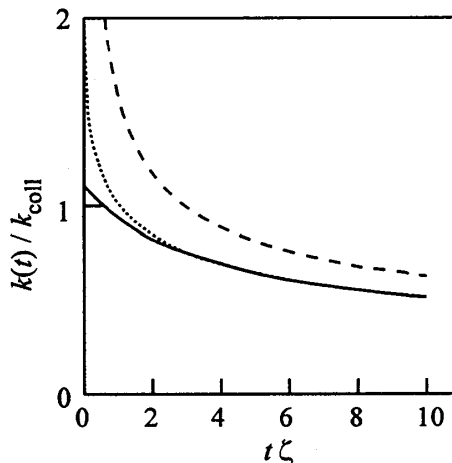


図 6:  $k(t)$  の時間変化。破線: Smoluchowski 理論。点線: SCK 理論。実線: Harris 理論。

### 8. Smoluchowski-Collins-Kimball (SCK) 理論

境界条件 (19) を拡張 Fick 則 (16) に入れると定常状態で次のようになる。

$$k_{\text{int}} n(R, t) = 4\pi R^2 \frac{k_B T}{m\zeta} \left( \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right)_{r=R} \tag{20}$$

$$k_{\text{int}} = 2k_{\text{coll}} \tag{21}$$

式 (20) は, Collins-Kimball 型条件 [18] として知られている。 $n(R, t) = 0$  の代わりに式 (20) を用いて拡散方程式から速度定数を求める理論は, Smoluchowski-Collins-Kimball (SCK) 理論という。 $k_{\text{int}}$  は「真の速度定数」intrinsic rate constant と呼ばれ, 接触対の反応速度定数であると考えられているが, 実際には衝突頻度と関係していることが Harris 理論からわかる。

SCK 理論において  $k_{\text{int}}$  が  $k_{\text{coll}}$  の 2 倍になることは, 速度分布と関係がある。SCK 理論では, 分子の速度分布はいつでもどこでも完全な Maxwell 分布である。一方, Harris 理論では  $r = R$  における  $v_r > 0$  の分布はゼロで  $v_r < 0$  のみが half-range Maxwell 分布している。しかし, どちらの分布でも衝突を生じる分子は  $v_r < 0$  であるものだけだから,  $N(R, t)$  が同じなら, SCK 理論では Harris 理論の半分の衝突頻度しかないことになる。反対に,  $N(R, t)$  が同じ場合に二つの理論が同じ速度定数を与えるためには, SCK 理論では Harris 理論に比べて倍の効率で反応が生じると見なさなければならない。これが式 (21) の意味である。ところで, SCK 理論では  $k(0) = k_{\text{int}}$

となるが、これが物理的に許されるよりも大きいことはいうまでもない。これは、慣性を無視した拡散方程式の適用限界を超えた短時間現象を解析しようとした結果生じた欠陥である。

SCK 理論と Harris 理論の差異は、境界条件の効果を含まない、分子運動のみに対する慣性効果を反映している。図 6 を見てわかるように、二つの理論の速度定数は  $tc > 3$  でほとんど一致する。このことは、速度自己相関関数の減衰の程度からみてごく自然である。

### 9. Fixed test particle (FTP) モデル

Harris 理論は Langevin 方程式から導かれる Fokker-Planck 方程式に基づいているので、慣性のある BD シミュレーションの結果を説明できるのはある意味で当然である。次に、Q の分子運動が MD シミュレーションで与えられるような、より現実に近いモデルを考える。

Harris 理論では、F\*-Q 相互作用はなく Q の初期分布は一様である。もしも二体間の直接の相互作用ポテンシャルだけで初期分布(平衡分布)が決まるなら、DBA モデルの初期分布は一様分布のはずだが、実際にはそのようなことはあり得ない。一般に、液体中では動径分布関数  $g(r)$  が分子の最近接距離付近で大きな値をとり、振動しながら減衰していく [7,8]。動径分布関数の形は主に斥力的な相互作用の多体的な効果で決まっていることが知られており、剛体球系の  $g(r)$  も図 7 に示したように通常液体と同様の形をしている。つまり、DBA モデルでは、Q の初期分布が一様ではなく、 $N(r, t < 0) = g(r)n_0$  で与えられなければならない。F\*-Q 間に真の意味で相互作用がなく、 $g(r) = 1$  であるようなモデルを作り出すには、F\*-Q 間に斥力的な相互作用(分子の形と大きさ)があつてはならない。そこで次のようなモデルを考える [16]。溶媒 S と消光剤 Q とは物理的に同等の剛体球である。励起分子 F\* は S, Q と直径の等しい球であるが、空間中に固定されており、F\*-S, F\*-Q の相互作用は引力斥力とも一切なく、S, Q は F\* の中を自由にすり抜けていくことができる。このとき、F\* と Q とに重なりが生じれば F\* が系から消滅するとすれば、DBA モデルと類似の MD シミュレーションで F\* の生き残り確率を得ることができる。このようなモデルを、固定テスト粒子 (FTP) モデルと呼ぶ(図 8)。

このモデルのシミュレーション結果は、図 3 に示したように慣性のある BD シミュレーションと誤差の範囲内で一致する [9]。従って、Harris 理論は、Q 分子が現実的な運動を行う場合でも有効であることがわかる。また、この結果は、Q-Q の相互作用がこの程度の濃度ではあまり大きな効果を及ぼさないことを示している。

流体の密度がさらに高くなった場合には、FTP モデル MD と Harris 理論との間に微妙なずれが生じる [9,16]。Q 分子の速度自己相関関数が高密度では非指数関数的になるので [7,8,20]、Langevin 方程式が現実のよいモデルになっていないためである。この場合、記憶の効果を持つ一般化 Langevin 方程式を理論の出発点にする必要がある。筆者が拡散律速反応に取り組むようになったきっかけはこの問題なのだが、この稿の目的から少々ずれるので、その詳細は文献に譲る [9,16]。

### 10. 平均力ポテンシャルの効果 ~ Harris 理論の拡張その 1 ~

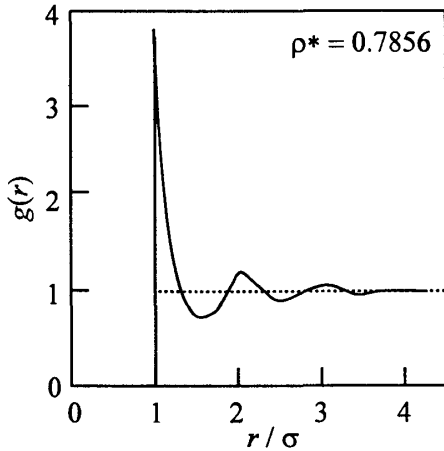


図 7: 剛体球流体の動径分布関数( $\rho^* = 0.7856, N = 500$ )。

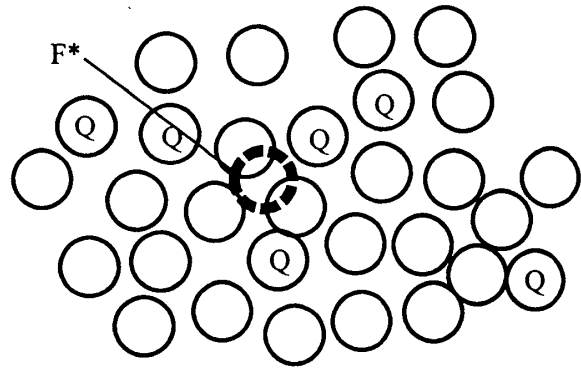


図 8: FTP モデル。

FTP モデルと DBA モデルの相違点は、 $F^*$  の運動と  $F^*$ - $Q$  相互作用である。このうち、 $F^*$  の運動に関しては、Smoluchowski 理論の場合と同様に、相対的拡散係数を  $F^*$  と  $Q$  の自己拡散係数の和であるとして、それに相当する摩擦係数と換算質量  $\mu$  とを計算に用いることで理論に取り入れることができる。しかし、 $F^*$  の運動の効果だけでは FTP モデルと DBA モデルの結果の差異を説明することは不可能であり、 $F^*$ - $Q$  相互作用の効果を考える必要がある [20]。

先にも述べたように、DBA モデルの  $Q$  の初期分布は、直接の二体ポテンシャルから得られる一様分布  $N(r, t < 0) = n_0$  ではなく、 $N(r, t < 0) = g(r)n_0$  で与えられる。つまり、直接の二体ポテンシャルの代わりに、 $g(r)n_0$  が平衡分布になるような有効ポテンシャル(平均力のポテンシャル potential of mean force, PMF)を用いる必要がある。非平衡状態における PMF についてはまだ研究が進んでいないが、ここでは、PMF が時間に依存せず、非平衡状態でも平衡状態と同じであると仮定する。

$$V(r) = -k_B T \log g(r) \quad (22)$$

PMF をポテンシャル関数とし、上に述べた方法で  $F^*$  の運動も考慮に入れて Fokker-Planck 方程式を立てれば、Harris 理論と全く同じ手順で速度定数と生き残り確率を計算することができる [20]。式 (15) は  $m$  を  $\mu$  と置き換えればよい。式 (16) と式 (17) はそれぞれ次のように置き換えることになる。

$$\frac{\partial M(r, t)}{\partial t} = -\zeta M(r, t) - \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi \mu}} \left[ \frac{\partial N(r, t)}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{dV(r)}{dr} N(r, t) \right] \quad (23)$$

$$N(r, t < 0) = g(r)n_0, \quad M(r, t < 0) = 0 \quad (24)$$

境界条件 (18), (19) はそのままである。これらの式は数値的に解く必要がある。図 9 に、この拡張 Harris 理論で得られた  $k(t)$  を示した。 $k(t = 0)$  は PMF を考慮しない場合の  $g(R)$  倍になる



が、定常状態の速度定数に対しては、PMF の効果はあまり大きくない。時間の短いときには最近接の濃度が反応速度を決めるが、長い時間になると  $g(r)$  の谷の部分がポテンシャル障壁となって反応を遅くする方向にはたらくからである。

図 10 に示したように、この理論で、DBA モデルのシミュレーション結果を再現できる。

拡張 Harris 理論とポテンシャルを考慮した SCK 理論との関係は、ポテンシャルのない場合と全く同様である。つまり、 $k_{\text{int}}$  が式 (21) で与えられれば、長時間で二つの理論は一致する。

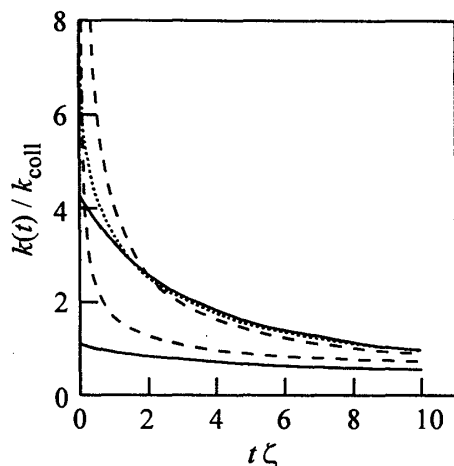


図 9:  $k(t)$  の時間変化。破線: Smoluchowski 理論(PMF あり: 上。なし: 下)。点線: SCK 理論(PMF あり)。実線: Harris 理論(PMF あり: 上。なし: 下)。

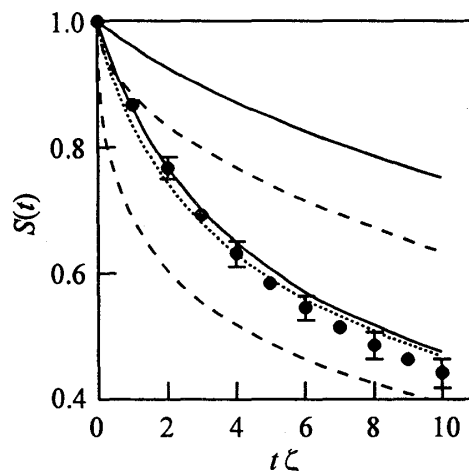


図 10:  $F^*$  の生き残り確率の時間変化。●: DBA モデル MD。破線: Smoluchowski 理論(PMF あり: 下。なし: 上)。点線: SCK 理論(PMF あり)。実線: Harris 理論(PMF あり: 下。なし: 上)。

## 11. 反応の透過率 ~ Harris 理論の拡張その 2 ~

実際の実験系では、衝突すれば必ず直ちに反応が生じると見なせる系は少ない。従って、理論を実際に応用する場合には反応の透過率の効果を見積もっておく必要がある。

ここでは、非常に単純化したモデルとして、 $F^*$  と  $Q$  とが衝突すれば確率  $\alpha$  で反応が生じるような場合を考える [17]。  $r = R$  において  $n_-(R, t)/n_+(R, t) = 1/(1 - \alpha)$  であり、  $n_-(R, t)$  のうち  $\alpha$  だけが反応を生じさせる。これを式にすれば次のようになる。

$$\frac{\alpha}{2 - \alpha} N(R, t) = -M(R, t) \quad (25)$$

式 (19) の代わりにこれを用いれば速度定数を計算することができる。

SCK 理論との対応関係は次のようになる。

$$k_{\text{int}} = \frac{2\alpha}{2 - \alpha} k_{\text{coll}} \quad (26)$$

$k_{\text{int}}$  と  $\alpha$  とが比例しないことに注意が必要である。 $k_{\text{int}}$  は  $N(R, t)$  と反応速度との関係を表しているのに対し、 $\alpha$  は  $n_-(R, t)$  と反応速度との関係を表している。

## 12. まとめ

Smoluchowski 理論は、そのままの形では、液体中における中性分子間の拡散律速反応速度を説明することはできない。それは、完全吸収型境界条件を用いていること、ポテンシャルを無視していることが原因である。このうち境界条件の問題は、実は分子運動の慣性が無視されていることに由来している。ポテンシャルに関しては、二体間の直接の相互作用ではなく、液体中の多体の効果を反映した平均力ポテンシャルを考慮する必要がある。これらの問題点を改良すれば、反応を吸収に置き換えるという Smoluchowski 理論の基本的な枠組みを用いて、モデル系における計算機実験の結果を説明できることを示すことができた。

## 参考文献

- [1] S. A. Rice, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 25, *Diffusion-Limited Reactions*, edited by C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, and R. G. Compton (Elsevier, 1985).
- [2] J. Keizer, *Chem. Rev.*, **87**, 167 (1987).
- [3] M. von Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1917).
- [4] W. R. Ware and T. L. Nemzek, *Chem. Phys. Lett.*, **23**, 557 (1973).
- [5] W. Dong, F. Baros, and J. C. Andre, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4643 (1989).
- [6] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations in Liquids* (Oxford, 1987).
- [7] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed. (Academic, 1986).
- [8] 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹, 「液体の構造と物性」(岩波, 1976).
- [9] K. Ibuki and M. Ueno, *J. Chem. Phys.*, **106**, 10113 (1997).
- [10] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, 1981).
- [11] D. L. Ermak, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4189, 4197 (1975).
- [12] P. Turq, F. Lantelme, and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3039 (1977).
- [13] R. M. Noyes, *Prog. React. Kinet.*, **1**, 129 (1961).
- [14] S. Harris, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2659 (1980); **75**, 587, 3103 (1981); **77**, 934 (1982).
- [15] S. Harris, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4698 (1983).
- [16] K. Ibuki and M. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 543 (1997).
- [17] H. X. Zhou and A. Szabo, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5948 (1991).
- [18] F. C. Collins and G. E. Kimball, *J. Colloid Sci.*, **4**, 425 (1949).
- [19] B. J. Alder, D. M. Gass, and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3813 (1970).
- [20] K. Ibuki and M. Ueno, *J. Chem. Phys.*, **107**, 6594 (1997).