

慣性楕円体の熱力学とクラスターの変形の速度論 (京都大学 福井謙一記念研究センター) ○柳尾朋洋

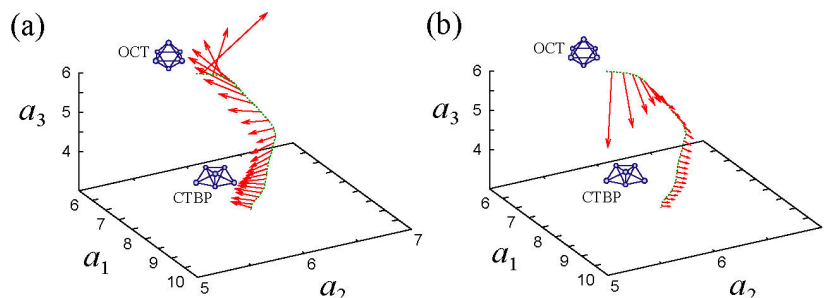
1. 本研究の動機と目的

原子クラスターの大振幅運動や生体高分子の機能発現は、分子内の多数の自由度が協同的に関与して実現する集団運動である。この種の集団運動のメカニズムを正しく理解するためには、系の運動を実質的に支配している少数の集団変数を見出し、その動力学的および統計熱力学的性質を理解することが大切である。集団変数を見出す従来の手法としては、基準振動解析や主成分分析が広く知られている。基準振動解析はポテンシャルエネルギー面の局所的な情報に依拠しているため、分子の微小振動の解析には適するが、大振幅運動を扱う上では必ずしも最善の手法とは限らない。一方、主成分分析は実験データをもとに集団変数を抽出するため、高次元データを圧縮する上では役立つが、見出される集団変数(例えば「第1主成分」など)の物理的な意味は系ごとに異なってしまい、多様な集団運動の機構を統一的に理解するという目的の上では必ずしも最善の手法とは言い切れないだろう。また、基準振動解析、主成分分析、反応経路理論など従来の化学動力学の手法が根底において共通に抱える問題点として、分子の振動(変形)と回転の分離の問題[1]が挙げられる。本来、多体系の変形と回転とはカップルする性質(「ネコの宙返り」効果)があり、その効果は一般に系の大振幅運動において顕著になる。ところが、上述の化学動力学の諸手法では、Eckart 条件と呼ばれる条件を用いることで、振動自由度と回転自由度とのカップリングを完全に無視していることが多く、このカップリングの重要性は未だ十分には理解されていない。そこで本発表では、3本の慣性主軸を用いて分子の変形と回転のカップリングを正しく扱うことで、大振幅運動における真の集団変数を抽出する新たな動力学的手法を提案する。さらに、情報理論の手法をもとに集団変数の熱力学を定式化し、分子反応の速度過程の理解へと応用する。

2. 分子の大振幅運動の解析に適した集団座標の構築

本研究では、分子の大振幅運動の解析に適した座標系として主軸超球座標[2]を用いる。この座標系によれば、分子の変形と回転とのカップリングの効果は、系がもつ3本の慣性主軸の運動によって正しく扱うことができる。また、任意の N 原子分子の $(3N-6)$ 個の内部自由度は、3つの慣性半径(Gyration radii)と $(3N-9)$ 個の角度変数(Hyper-angles)によってパラメータ化される。ここで、3つの慣性半径は、分子の3本の慣性主軸方向への「質量重みのついた長さ」を表し、残りの角度変数は系を構成する原子の相対的位置関係を表現する。本発表ではまずこれら内部自由度それぞれの物理的な意味を明らかにする。さらに、クラスターの構造異性化反応を例にとり、3本の慣性半径はゆっくりと変化しながら系の大振幅運動を特徴づける集団変数の役割を果し、一方で残る $(3N-9)$ 個の角度変数は高速に振動する熱浴的な変数として振舞うことを示す。

図1(右図): 慣性半径の3次元空間に抽出した6原子クラスターの反応経路と、それに沿った(a)平均化ポテンシャル力場、および(b)平均化内部遠心力場。このクラスターにはOCTとCTBPと呼ばれる二つの異性体構造が存在し、各構造の真の安定性はこれら2つの力の競合過程によって決まっている。



3. 分子の大振幅運動を支配する2種類の力: ポテンシャル的な力と動的な力

続いて我々は、分子の大振幅運動は、集団変数である3つの慣性半径の運動に現れる2種類の力の競合過程によって理解できることをいくつかの例を挙げて示す。この2種類の力の一方は、ポテンシャルエネルギーの勾配に由来する通常のポテンシャル力であり、もう一方は、慣性半径とそれ以外の熱浴的自由度との動的結合によって生じる「内部遠心力」である。図1にはこれら2種類の力を反応経路に沿って定量化した例を、6原子クラスターについて示した。ポテンシャル力は一般に、系を各平衡構造の近傍へと引き戻し、形の対称性を保つように働くが、一方の内部遠心力は、系を「膨張」および「伸張(引き伸ばし)」し、大振幅運動の重要な駆動力となっていることが分かる。各構造の真の安定性は、ポテンシャル力だけでは決まらずに、ポテンシャル力と内部遠心力の競合によって決まる[3]。

4. 慣性半径の熱力学と反応速度

慣性半径に作用する上述の2種類の力(ポテンシャル力と内部遠心力)の競合過程を通じて、様々な分子の反応速度や選択性を統一的に理解するためには、慣性半径を統計熱力学的に定式化することが大切である。そこで、本発表ではJaynes[4]によって創始された最大エントロピー法(Maximum Entropy Method)を用いて、慣性半径の熱力学を情報理論的に定式化し、クラスターの速度過程の解析へと応用する。最大エントロピー法とは、系の状態を記述する少数の集団変数の平均値に関する拘束条件の下でShannonの情報エントロピーを最大化することによって、系の各状態への存在確率を推定する手法である。図2に6原子クラスターへの応用例を示した。ここでは、第1慣性半径 a_1 の平均値に関するデータ(図2(a))から、2つの異性体構造への存在確率を推定した(図2(b)の点線)。このクラスターは、実際の運動において、低エネルギーでOCT構造を好み、高エネルギーでCTBP構造を好むという特徴的な傾向を示す(図2(b)の実線)が、この傾向を正しく推定できていることが分かる。さらに、図2(c)のラグランジュ乗数は、慣性半径に共役な「内部圧力」と考えられるが、この内部圧力が正の時はコンパクトなOCT構造が好まれ、一方負のときは、膨張(および伸張)したCTBP構造の方が好まれている。(この「内部圧力」は上述のポテンシャル力と内部遠心力の統計的な合力に相当する。)このようにして、系の慣性半径に働く実効的な「内部圧力」の概念を用いて、各構造の安定性を評価し、反応速度論へと応用する。

REFERENCES

- [1] R. G. Littlejohn and M. Reinsch, Rev. Mod. Phys. **69**, 213 (1997).
- [2] X. Chapuisat and A. Nauts, Phys. Rev. A **44**, 1328 (1991).
- [3] T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis, J. Chem. Phys. **126**, 124102 (2007).
- [4] E. T. Jaynes, Phys. Rev. **106**, 620 (1957).

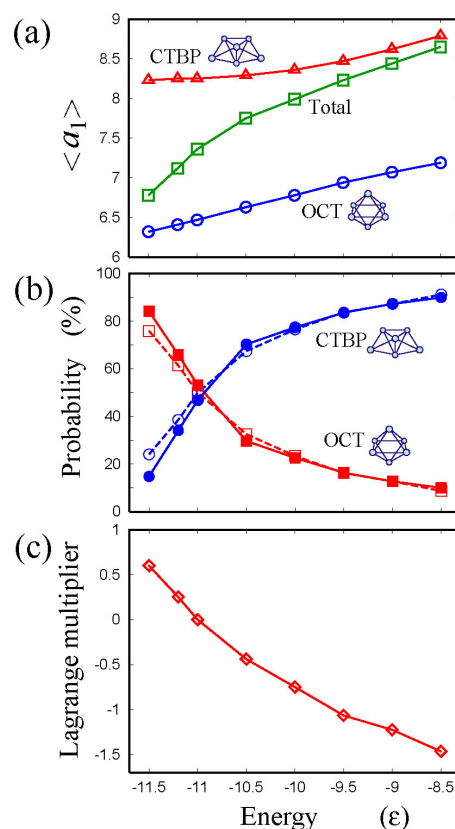


図2:(a)6原子クラスターにおける第1慣性半径の平均値のエネルギー依存性。OCT構造における平均値(○)、CTBP構造における平均値(△)、全体の平均値(□)を分けて示している。(b)は(a)のデータから最大エントロピー法によって推定された各構造への存在確率(点線)および古典軌道計算によって得られた実際の存在確率(実線)。(c)第1慣性半径に共役なラグランジュ乗数のエネルギー依存性。