

分子内エネルギー移動と大振幅集団運動の発現機構

(Caltech) ○柳尾 朋洋, Wang S. Koon, and Jerrold E. Marsden

1. はじめに

化学反応や生体高分子の機能発現は、高次元かつ非線形な分子振動から生じる大振幅の集団運動である。遷移状態理論や RRKM 理論などの従来の反応速度論は、反応を全く統計的（ランダム）なプロセスと仮定することによって速度式を単純化することに成功した。しかし実際には、この統計性の仮定が成り立たないような実験例は多く報告されており、分子の集団運動発生の一般的な機構を明らかにすることは重要な課題となっている。本発表では、分子内のエネルギー移動という観点から、大振幅集団運動の一般的な発生メカニズムを明らかにする。

2. N 体系の振動モードの新たな分類法

本発表ではまず、超球座標[1]をもとにして、N 体系の振動モードの新たな分類法を提案する。この分類法では、N 体系の $(3N-6)$ 個の振動モードは、3 つの「回転半径モード」、3 つの「振りモード」、および $(3N-12)$ 個の「ずりモード」の 3 種類に分けられる。一例として、6 原子アルゴンクラスターの局所平衡構造 (OCT と CTBP) のまわりの 12 個の振動モードを図 1 に示した。一般に、回転半径モードは系の 3 つの慣性主軸の各方向への膨張・伸縮運動に対応している。一方、振りモードは系内部の振り運動に対応している。また、ずりモードは 3 つの慣性主軸の各方向へのずり運動に対応している。

以上のような振動モードの分類法には、基準振動解析などの従来の手法にくらべて次のような利点がある。まず、通常の基準振動モードは、ポテンシャルエネルギー面の局所的な構造をもとにして決定されるため、平衡構造のまわりの微小振動の解析には適するが、大振幅運動の解析には必ずしも最適とは言えない。一方、超球座標に基づく本研究の振動モードは、N 体系の形を記述する空間の大域的な計量テンソルの構造をもとに決定されるため、系が大きく質量分布を変えるような大振幅集団運動の解析に適している。さらに、従来の基準振動解析等の手法では、N 体系の振動と回転のエネルギーを近似的に分離するケースが多いが、本研究の手法では、振動と回転の運動エネルギーを近似なく正確に記述できる。

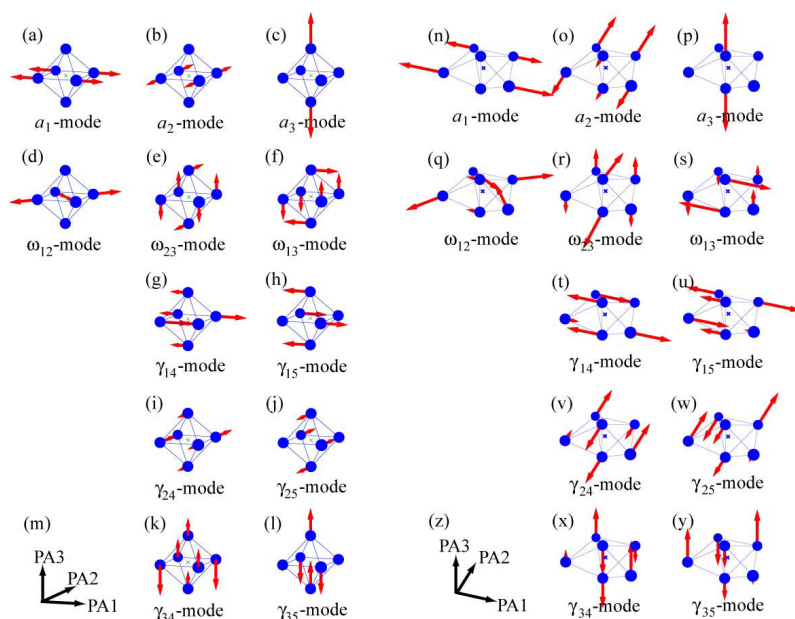


図 1 : 超球座標に基づく 6 原子アルゴンクラスターの 12 個の振動モードの分類。このクラスターには OCT と CTBP と呼ばれる 2 つの局所平衡構造があり、高エネルギー（または高温）の状態においては、これらの構造間を乗り移る異性化反応を行う。(a)-(l) は OCT 構造のまわりの 12 個の振動モード。(n)-(y) は CTBP 構造のまわりの 12 個の振動モード。各構造において、 $\{a_i\}$ は 3 つの回転半径モード、 $\{\omega_{ij}\}$ は 3 つの振りモード、 $\{\gamma_{ij}\}$ は 6 つのずりモードを表す。

3. モード間のエネルギー移動と集団運動の発現機構

上述の超球座標に基づくモード分類法の利点をいかして、分子内のエネルギーの流れを解析したところ、一般に、系が全体の質量バランスを大きく変えるような反応では、回転半径モードに大きな運動エネルギーが流入した時に反応が発生することが明らかになった。例えば、図1の6原子クラスターにおいては、3つの回転半径の線形結合で表される単一のモード (a'_1 モードと呼ぶ) にエネルギーが集中したときに異性化反応が発生する。この変数 a'_1 は反応座標の役割を果たす。

では、系が反応を開始する際に、いかにして a'_1 モードに他のモードからエネルギーが流入するのであろうか？我々はこの問いに答えるために、 a'_1 モードにエネルギーが流入する直前のエネルギー分布を調べた。その結果、OCT から CTBP への反応では、3つの振りモードが著しく活性化しており、逆に、CTBP から OCT への反応では3つの振りモードが著しく不活性な状態にあることが分かった。この結果は、振りモードの活性・不活性によって、各反応の発生がコントロールされていることを示唆している。

この振りモードによる反応のコントロールの機構は、図2のように、反応座標に作用する平均的な「力」の場の変化を用いて説明できる[2]。図2(a)、(b)は、振りモードが活性化した状態における平均力の場と平均力ポテンシャルを反応座標 a'_1 に対して描いたものである(座標 a'_2 は補助的な座標)。この状態では、OCT から CTBP に向けて強い力が発生して、この方向に反応が駆動されることがわかる。この強い力の正体は、振りモードの活性化によって生じる「内部遠心力」[3]である。この内部遠心力は、N 体系の質量バランスを球対称なものから楕円体的なものへと引き伸ばす重要な性質をもっている。一方、図2(c)、(d)は、振りモードが不活性な状態での平均力の場と平均力ポテンシャルである。この状態では、(a)のような OCT から CTBP の方向への強い内部遠心力は存在せず、CTBP から OCT へと反応が進みやすくなっていることが分かる。この効果は主として、ポテンシャル力によるものである。以上のような振りモードの活性・不活性による集団運動のコントロール機構は、様々な系に共通する普遍性の高い機構であると考えられ、現在その検証を進めている。

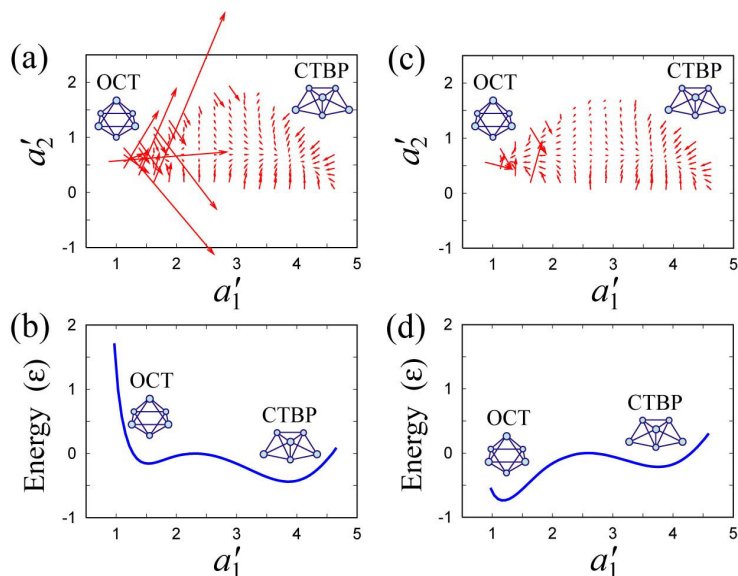


図2: 6原子クラスターの2つの局所平衡構造(OCTとCTBP)間の異性化反応の発生機構。(a)は振りモードが活性化した状態における平均力の場を a'_1 と a'_2 の空間にプロットしたもの。(b)は(a)の力の場を反応座標 a'_1 に沿って積分して求めた平均力ポテンシャル。一方、(c)は振りモードが不活性な状態における平均力の場。(d)は(c)に対応する平均力ポテンシャル。

REFERENCES

- [1] X. Chapuisat and A. Nauts, Phys. Rev. A **44**, 1328 (1991).
- [2] T. Yanao, W. S. Koon, and J. E. Marsden, preprint (2008).
- [3] T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis, J. Chem. Phys. **126**, 124102 (2007).