

高次元分子反応における位相空間構造の縮約と非平衡速度論

(早大理工¹, Caltech²) ○柳尾 朋洋¹, Wang Sang Koon², and Jerrold E. Marsden²

1. はじめに

遷移状態理論や RRKM 理論などの従来の反応速度理論は、平衡統計力学の仮説に立脚しており、分子内エネルギーの高速な再分配や、分子振動の強いカオス性など、いくつかの基本的な仮定に基づいている。ところが、従来の反応速度理論には従わない「非統計的 (Non-RRKM 的)」な反応過程は実験的にも数多く知られており、その理論的解明は重要な課題である。非統計的な反応過程を理解するためには、分子のダイナミクスを支配する相空間の構造を明らかにすることが本質的に重要であるが、高次元の相空間構造を明らかにすることは必ずしも容易ではない。そこで本発表では、分子のダイナミクスを少数の集団変数 (反応座標) の運動に縮約し、その低次元化された相空間構造を明らかにすることによって、新たな反応速度論を展開する。

2. 非統計的な反応過程

本発表では具体例として、6 原子 Morse クラスタ (M₆) の 2 つの異性体 (OCT と CTBP と呼ばれる) の間の異性化反応を主に扱う。図 1 は、このクラスタのそれぞれの異性体への滞在時間の分布を示した結果である (縦軸は対数スケール)。図 1 (a) は OCT 異性体への滞在時間の分布であり、(b) は CTBP 異性体への滞在時間の分布である。図 1 (a) より、OCT 異性体への滞在時間分布は概ね指数関数的な減衰を示しており、この異性体の反応過程は統計的であることが分かる。一方、図 1 (b) の CTBP 異性体への滞在時間の分布は指数関数型分布から大きく外れており、特に、短時間領域に大きく偏っている。さらに (b) の内部に示した短時間領域の拡大図からは、この滞在時間分布にはいくつかのピーク構造が連なっていることが分かる。図 1 (b) のような滞在時間分布は、従来の統計的な反応速度論で説明することは困難であり、このような分布を理解するためには新たな理論的枠組みが必要である。

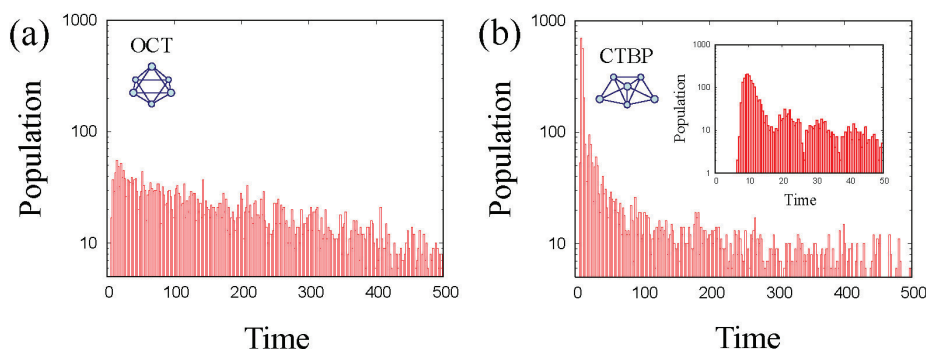


図 1 : (a) は 6 原子クラスタの OCT 異性体への滞在時間の分布。(b) は CTBP 異性体への滞在時間の分布。(b) の内部の図は短時間領域の拡大図 (4 つのピーク構造が見られる)。縦軸は全て対数スケールである。

3. 集団変数 (反応座標) の相空間構造

本発表では、図 1 (b) のような非統計的 (Non-RRKM 的) な反応過程を効率的に理解するために、反応を支配する集団変数 (反応座標) を抽出し、その相空間構造を明らかにする。前研究の手法 [1, 2] によれば、一般の 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、その中でも「回転半径モード」が系の反応において特に支配的な役割を果たすことが明らかになっている。そこで、回転

半径モードの線形結合からなる1つの集団変数(反応座標) a'_1 を導入し、これに共役な運動量 p'_1 とあわせて相空間を構成することができる。図2(a)はこの $a'_1 - p'_1$ 相空間に実際の軌道をプロットしたものであり、左側の領域(およそ $1 \leq a'_1 \leq 2$ の領域)の軌道はOCT異性体における振動運動を表して、右側の領域(およそ $3 \leq a'_1 \leq 4.5$ の領域)の軌道はCTBP異性体における振動運動を表している。各相空間領域において、軌道は時計回りに回転運動を繰り返しており、反応座標が十分なエネルギーを獲得すると、軌道はこれらの回転運動から脱出し、遷移領域(およそ $2 \leq a'_1 \leq 3$ の領域)を通過してもう一方の異性体領域に乗り移る異性化反応を行う。

反応座標の相空間構造をより詳しく特徴づけるために、平均化したベクトル場をこの空間上に描き出した結果が図2(b)である。本来、この空間上のベクトル場は、他の自由度(熱浴的なモード)とのカップリングのために時間とともに変動しているが、図2(b)は時間平均した結果である。この結果から、遷移領域には、反応性軌道と非反応性軌道とを隔てる separatrix の構造が存在することが明らかになった。ただし、この separatrix は、揺らぐベクトル場の時間平均から決まる確率的な separatrix である。

4. 非統計的な滞在時間分布の起源と速度論

図2(b)のベクトル場は時間平均されたものであるが、このベクトル場の本来の揺らぎを解析することによって、図1で見た各異性体への滞在時間の分布を次のように説明することができる：まず、OCT異性体の領域内のベクトル場は時間的に激しく変動していて、相平面上の軌道集団を激しくかき混ぜる(混合する)傾向があることが明らかになった。従って、OCT異性体の領域に入り込んだ軌道集団は急速に統計性を獲得するため、この領域から脱出するまでの待ち時間(滞在時間)の分布は指数関数的になるのである。一方、CTBP異性体の相空間領域においては、ベクトル場は図2(b)の平均的なベクトル場のまわりで小さく時間変動するのみであり、この領域内の軌道集団が完全に混合するまでには長い時間がかかる。そのために、CTBP異性体への滞在時間の分布は、相空間構造を反映した非統計的な分布となるのである。

では、なぜCTBP異性体への滞在時間の分布には図1(b)のようにいくつものピーク構造が現れるのであろうか?その理由は次の通りである。CTBP異性体の相空間領域に入り込んだ軌道集団は図2(b)の平均的なベクトル場に沿うようにコヒーレントに回転運動するため、この回転運動の周期(つまり反応座標の振動周期)ごとに、反応確率の高い時間帯が出現するのである。これが滞在時間分布におけるピーク構造の起源である。さらに、各ピークの高さは、反応座標が他の自由度とエネルギーをやり取りする速度によって説明できることも明らかになった。本発表では、以上の点を考慮した反応速度式を導出し、図1(b)の滞在時間分布を定量的に説明づける。

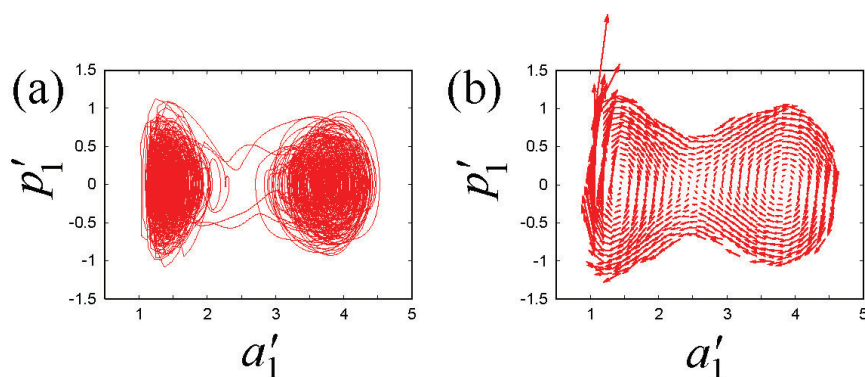


図2: (a)は反応座標の相空間にクラスターの軌道を射影したもの。左側の領域はOCT異性体に対応しており、右側の領域はCTBP異性体に対応している。(b)は(a)の相空間における平均化されたベクトル場。

REFERENCES

- [1] T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis, *J. Chem. Phys.* **126**, 124102 (2007).
- [2] T. Yanao, W. S. Koon, and J. E. Marsden, *J. Chem. Phys.* **130**, 144111 (2009).