講演番号 2E18

二つの反応方向をもつ鞍点における反応の決定性

（北大生命院 [1], 北大電子研 [2]）

○永幡　裕 [1]、河合　信之輔 [12]、寺本　央 [12]、Chun-Biu Li[1]、小松崎　民樹 [12]

【序】化学反応において、分子の自由度が大きくなることによって生じる質的な変化は何か。統計力学に基づいた遷移状態理論では、ポテンシャル面の鞍点で曲率が負の方向に対して一次元の反応座標を定義し、それを元に化学反応を議論してきた。しかし、たんぱく質などの巨大な分子においては、ポテンシャル面の曲率が負の方向を N(>1)個持つ様な鞍点（以下ではこの鞍点をランク N サドルと呼ぶことにする。)が存在すると考えるのが自然であろう。Ar_7に関する数値実験[1]において、溶解温度付近で軌道がランク 2 サドル周辺に滞在する割合が増えることから、ランク 2 サドルと相転移との関係性が示唆されている。近年、ランク 1 サドルの力学系理論に基づいた遷移状態理論の研究が進められており、そのような成果をランク 2 サドルに拡張しようという試みがなされるようになってきた[2,3]。しかしながら**ランク 2 サドル以上の高次ランクサドルで生じ得る、質的に新しい、双曲型自由度間の共鳴と状態間遷移の可否を同定する多様体の関係については解明されていない。**本講演では、構築したランク 2 サドルを有する 2 自由度のハミルトン系を用いて、調和近似下のサドル、非線形項による影響について説明した後、ランク 2 サドルにおける我々の研究について解説する。

化学反応のポテンシャル面において、反応物領域と生成物領域の間には鞍点が存在し、その鞍点を超えられるかどうかによって反応のする／しないが決まる。以下では調和近似の場合、非調和項を入れた場合について説明し、そののちに我々の数値計算結果について述べる。

【調和近似下のサドル】モード間の非線形相互作用が無視できる場合には、基準振動座標$(q_1,\dots,q_N)$と共役運動量$(p_1,\dots,p_N)$とポテンシャル局面の曲率αは固定点近傍で次のように書ける。

$$H_0=\sum_{j=1}^{N}({p_j}^2+\alpha_j {q_j}^2)/2$$

相互作用がないことから、各自由度は運動の積分が存在し、例えば$\alpha_j<0$ のとき、軌道は図 1 の様に双曲線を描く。漸近線に沿った次のような座標 (ξ,η)

$$\begin{pmatrix}\xi\\ \eta\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & \sqrt{\alpha}\\ -1/\sqrt{\alpha} & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}p\\ q\end{pmatrix}$$

を導入すると、その符号で反応の可否を知ることができる。

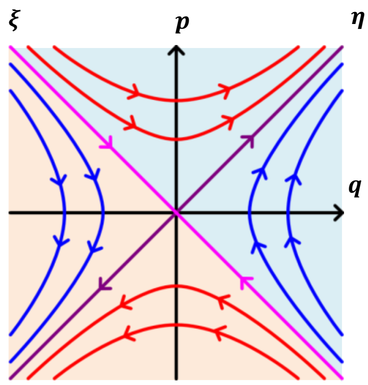

図 1　$\eta<0$ならば$t\to\infty$で$q<0$, $\eta>0$ならば$t\to\infty$で$q<0$。 ηの符号によって軌道の将来がわかる。

【非調和性による影響】非線形項がある場合ハミルトニアンは作用角変数$(I,\ \theta)$ $I=\xi\eta,\ \theta=\ln(\eta/\xi)/2$ を用いて次のように書ける。

$$H(I,\theta)=H_0(I)+V_\varepsilon(I,\theta)$$

Birkhoff-Gustavson 標準形を用いると、このハミルトニアンは共鳴のない場合作用だけに依存する座標系に変換することができるが、共鳴がある場合角変数に依存する項が残ってしま

う。このため一般にはすべての自由度について大域的な運動の積分は存在しない。しかしながら、多項式展開を用いて標準形に正準変換を用いて変換すると、局所的な運動の積分を議論することができる。この変換後も調和近似と同様に反応の可否を議論することができることから、近年、遷移状態理論との関係がその幾何学的な性質の安定性と共に研究されてきた。序で述べたとおり、このようにして研究されてきたランク１サドルでの力学的な遷移状態理論のランク２への拡張は近年議論されるようになった[2,3]が、**ランク 2 サドル以上の高次ランクサドルで生じ得る、質的に新しい、双曲型自由度間の共鳴と状態間遷移の可否を同定する多様体の関係については解明されていない。**

【方法】 我々は状態間遷移を同定する余次元 1 の不変多様体の存在を確かめるため、2 自由度系の、ランク 2 サドルを有するハミルトン系（図 2 参照）を構築し、（低い摂動次数で標準形が破綻する）線形共鳴条件の有無によって遷移の可否を決める相空間構造がどのように変化するかを、数値的に解析した。具体的には<1>可積分的に振舞う原点遠方の漸近領域(例えば$q_1 = 5$)で、遷移の“未来”を同定している余次元 1 の不変多様体を軌道計算によって求め（“過去”を同定している余次元 1 の不変多様体も系の対称性より、この結果から数値的に求まる）<2>不変多様体が摂動項によってどの様に変形するかを、複数の軌道断面(例えば$q_1 =$ 一定)を取ることによって評価、<3>数値的に求めた不変多様体と（代数的量子化と呼ばれる方法を使って実装した）標準形で解析的に求めた不変多様体を固定点近傍で比較した。

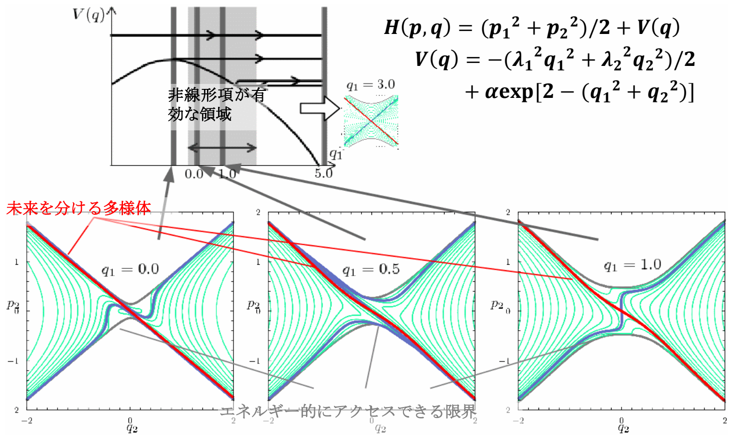

図２　軌道断面と未来を分ける不変多様体

赤い線は数値的に抽出した未来を分ける余次元 1 の不変多様体を$q_1 =$一定で見たときの断面。$H(p,q)$ は構築したハミルトニアン、$V(q)$はポテンシャルエネルギー。各断面はエネルギー、q_1一定の(q_2,p_2)断面。エネルギー $E=10^{-2}$,パラメータが$\alpha = 0.1$, $\lambda_1 : \lambda_2 = 1:2$, $\lambda_1{}^2 + \lambda_2{}^2 = 1$ の時。赤、青、緑の線は漸近領域($q_1 \gg 1$)での不変量 $(p_2{}^2 - \lambda_2{}^2 q_2{}^2)/2 =$一定で定義される不変多様体。

【研究結果】構築したモデル系を用いた数値実験を通じて、遷移の可否を同定できる余次元 1 の不変多様体が（ランク 1 サドルにおける法双曲不変多様体から発する安定・不安定多様体と同様に）“共鳴”の有無に関わらず安定である可能性を示すことに成功した。双曲型自由度間では局所的には、周期的自由度を持つ必要ないため、必ずしも非線形相互作用が有効な領域を複数回経巡る必要はないことが起因していると考えられる。また先行研究とは異なり、ランク 2 サドルで分けられる 4 つの状態のうち 1 つから、他のいずれかに至る遷移の可否を同定できる余次元 1 の数値的に抽出した不変多様体が、双曲型自由度間の“共鳴”の有無に関わらず存在することを示すことに成功した。

講演では、得られた多様体の標準形に基づいた解説について議論する予定である。

[1] N. Shida *Adv. Chem. Phys.* **130B, 129-153** 2005

[2] G. S. Ezra and S. Wiggins. *J. Phys. A: Math. Theor.*, Vol. 42, No. 205101, p. 25, 2009

[3] G. Haller, *et al.* Comm. Nonlinear Sci. Num. Simul, Vol. 15, pp. 48–59, 2010.