

2P093

高次ランクサドルを含めた化学反応ダイナミクスにおける反応の境界

(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 Li¹, 小松崎 民樹¹²

A Dynamical Boundary of Reaction Associated with a Higher Index Saddle

(Graduate School of Life Science, Hokkaido Univ.¹, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.²)

Yutaka Nagahata¹, Hiroshi Teramoto¹², Chun-Biu Li¹, Shinnosuke Kawai¹², Tamiki Komatsuzaki¹²

【序】化学反応においてサドル点とその近傍におけるダイナミクスが反応の始状態・終状態の決定に重要な役割を果たしている。(遷移状態理論を確立した1人である) Wigner らによって導入された反応の前後を分ける反応分断面は、統計力学をもちいた反応速度定数を見積り際し重要な役割を果たしてきた(図1(a)(i)この断面は基準振動近似が成立するならば正しい)。近年、非線形動力学に基づいたランク1サドル(ゼロでない固有値をもつヘシアン行列の負の固有値の数が1つのサドル)近傍の研究[1](図1(b),(ii):軌道の始状態・終状態を分ける反応の境界をサドル近傍で摂動論を用いることで抽出する)が活発にされてきた。一方、たんぱく質などの巨大な分子においては、数多くの高次ランクのサドルが存在する。Ar₇に関する数値実験[2]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おり、ランク1サドルで得られた成果をランク2サドルに拡張しようという試みがここ数年なされるようになってきた[3]。本研究は、それら高次ランクサドル領域での非線形動力学に基づく研究を更に発展させ、(ランク1サドルにおいて摂動論が収束するならばサドル領域で抽出できる)化学反応の始状態・終状態を決める境界が、高次ランクサドルでは(そのような境界があるのにも関わらず)摂動論が収束している状況下でもサドル領域で抽出されず、始状態・終状態の決定に大域的なダイナミクスが関係している事を示す。

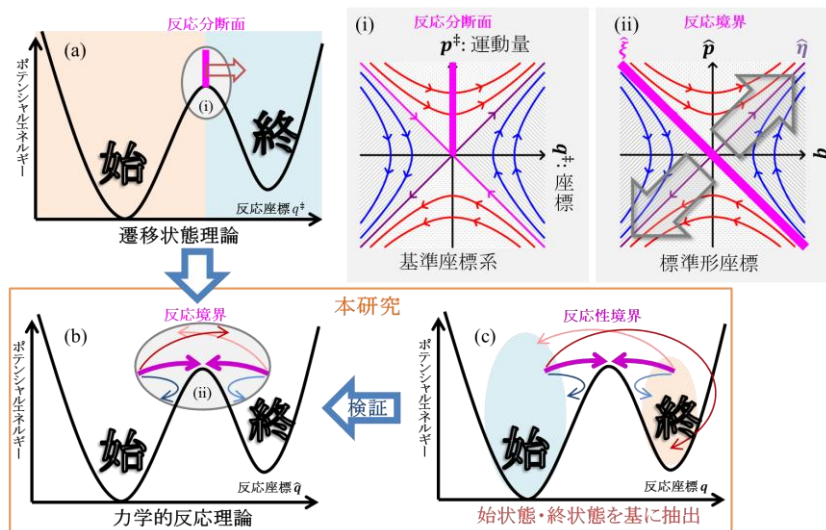


図1 本研究の概要 従来の遷移状態理論では軌道が横断的に交差する反応分断面を境界に始状態・終状態を定義していた(a)(i)。近年提案された力学的反応理論[1]では鞍点近傍で摂動論を用いることで始状態・終状態を分ける境界(赤紫)の抽出を提案している(b)(ii)。本研究はそのような境界を、(サドル近傍でなく)始状態(水色)・終状態(桃色)に基づいた軌道の境界((c)いずれの始状態・終状態にも行かない軌道)を数値的に抽出し、前述の摂動論(標準形理論)に基づいた反応の境界の妥当性を検証した(c)。

【理論・方法】サドル領域でモード間の非線形相互作用が無視できる場合、基準座標近似が成立する。この際、軌道が再交差しな形で反応分断面を定義することが出来る事に加えて、相空間では軌道の始状態・終状態を分ける反応の境界を漸近線として得ることが出来る(図1(i))。サドル点エネルギーがより大きくなると、基準座標系近似の代わりに摂動論(標準

形理論[1] : Van Vleck の摂動理論の古典版) を用いることで、類似した相空間構造を抽出することが出来る。このとき、反応分断面・反応の境界は非線形な正準変換をした後の変数を用いることで基準座標近似同様抽出することができる。近年の研究によって、より大きなサドル点エネルギーにおいて、反応分断面が抽出できなくなるにも関わらず、反応の境界を抽出することが可能である事が指摘されており[4]、始状態・終状態を分ける反応の境界により重点をおいた、反応機構の解明が期待されていた。

我々は摂動論 (標準形理論) を用いた始状態・終状態を分ける反応の境界の抽出の妥当性を検証するため、2 自由度系の、ランク 2 サドルを有するハミルトン系を構築した。

$$H(p, q) = \sum_j \frac{1}{2} (p_j^2 + k_j q_j^2) + \varepsilon q_1^2 q_2^2 \exp[2 - q_1^2 - q_2^2]$$

この非調和項は $|q_1| = |q_2| = 1$ で最大値をとり、漸近領域 $|q_1|$ or $|q_2| = \infty$ でゼロとなる。従って漸近領域では始状態・終状態を q_1, q_2 の符号によって定義することが出来る。漸近領域で初期条件を定義することで、始状態・終状態に依拠した反応の境界である反応性境界を抽出し、それらを標準形理論を用いて抽出した境界とサドル領域で比較した。

【研究結果】 標準形理論を用いて抽出した終状態を分ける反応の境界と数値的に抽出した反応性境界をサドル領域で比較した所、摂動論で得た値が収束しているのにもかかわらず、両者が一致しない (基準座標近似に比べて摂動を受ける方向が異なる) 事を示すことに成功した (図 2 多項式次数 15 次、3 次まで計算して得た反応の境界)。両者の不一致は、非調和項の計数 ε がゼロでない限り生じる。この結果は、サドル領域で摂動理論を用いた高次ランクのサドルでの反応性の予測には、大域的なダイナミクスが関係するため注意が必要である事を示唆している。また摂動論を用いた反応性の境界と始状態・終状態に基づいた

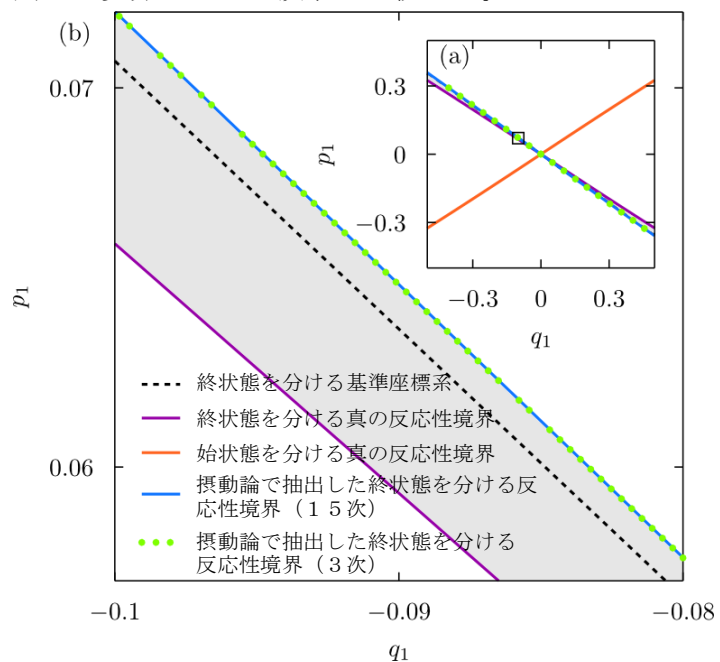


図 2 始状態・終状態を分ける反応性境界と標準形理論を用いたその予測 紫色の線が真の反応性境界で青と緑の点線が標準形理論で抽出したそれ、灰色の領域が後者が誤って終状態を予測した領域である。黒の点線は非調和項のない場合の境界。

反応性境界は、反発の強い自由度のほうが高いため、ランク 1 サドルで摂動論を用いた反応性境界の抽出が成功していた[3]のは反発する自由度が 1 つしかないことが原因と考えられる。

【参考文献】

- [1] T. Komatsuzaki and R. S. Berry, *Adv. Chem. Phys.* **123**, 79-152 (2003). ; S. Wiggins et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5478-5481 (2001). ; S. Kawai et al., *Adv. Chem. Phys.* **145** 123-169 (2011).
- [2] N. Shida *Adv. Chem. Phys.* **130B**, 129-153 2005
- [3] G. Haller et al., *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* **15**, 48-59 (2010).; P. Collins, G. S. Ezra, and S. Wiggins, *J. Chem. Phys.* **134**, 244105 (2011).; G. Haller et al., *Nonlinearity* **24**, 527-561 (2011). ; G. S. Ezra and S. Wiggins, *J. Phys. A: Math. Theor.* **42**, 205101 (2009).
- [4] S. Kawai and T. Komatsuzaki, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 048304 (2010).; *PCCP*, **12**, 7626-35 (2010).