

1E15

慣性半径の動力学に基づく分子集団運動の縮約とキネマティックな変形効果

(京大福井セ¹, Caltech², Princeton³) ○柳尾朋洋¹, W. S. Koon², J. E. Marsden², and I. G. Kevrekidis³

【目的と背景】 化学反応の速度や分岐比を予測する上で、ポテンシャル曲面の地形は第一に重要であるが、一方で、分子の内部空間そのものが潜在的にもつ「幾何学的構造」も決して見過ごすことができない。これらの幾何学的構造は、分子の内部運動と回転とのカップリング(ネコの宙返り効果)に由来するものであり、内部空間の曲率や非ユークリッド計量、ゲージ場として定式化される[1-4]。我々はこれまでに、内部空間のこれら幾何学的構造が生み出す動力学的效果を、3原子、4原子反応において抽出し、系が遷移状態近傍に長時間トラップされる現象等の起源を明らかにした[5,6]。本発表では、まずこれまでの手法を任意のN原子分子のダイナミクスへと一般化する。さらに、分子の集団運動のメカニズムを、ポテンシャル曲面と、内部空間幾何構造に由来するキネマティックな変形効果との競合過程を通して理解する試み[7]について報告する。

【慣性半径の粗視化動力学】 本研究では、まず高次元の分子ダイナミクスを3つの慣性半径の運動に縮約するために、主軸-超球座標[8]を用いる。この座標系によれば、N原子分子の内部空間(3N-6次元)は、3つの慣性半径(Gyration Radii)と(3N-9)個の角度変数(Hyper-Angles)によって座標取りされる。ここで3つの慣性半径は、3本の慣性主軸方向への分子の「質量的大きさ」を表し、残りの角度変数は分子を構成する原子の相対的位置関係を細かく座標取りする。この座標系を用いてクラスターやポリマーなどの大振幅運動を数値的に解析したところ、多くの場合、3個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たし、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が明らかになった。

そこで以下では、6原子 Ar クラスターの構造異性化反応を例に取り、系の集団運動を3つの慣性半径の運動に縮約する方法を示す。まず図 1(a)には、このクラスターの構造異性化反応の古典軌道を慣性半径 a_1, a_2, a_3 からなる 3次元空間に射影した結果を示した。このクラスターには、OCT(Octahedron)とCTBP(Capped trigonal bipyramid)と呼ばれる2つの異性体が存在し、OCT構造は正八面体で対称性が高く、等方的な質量バランスを有する。一方、CTBP構造は、引き伸ばされた質量バランスを有する。ポテンシャルエネルギーの盆地はOCT構造の方が深い。図 1(a)から分かるように、3次元の慣性半径の空間において2つの異性体領域ははっきりと区別できており、これらの慣性半径が異性化反応を記述する集団変数として機能し得ることがうかがえる。

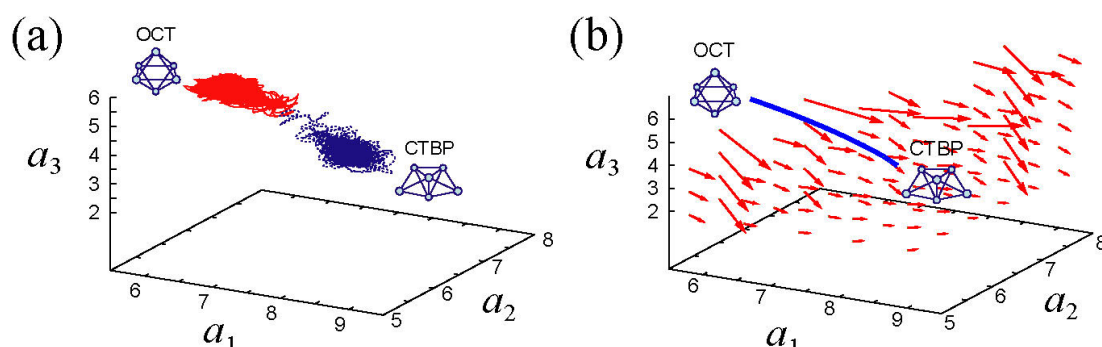


図1: (a)は慣性半径の3次元空間に射影した6原子 Ar クラスターの古典軌道。実線部分(赤色)はOCT構造に対応し、点線部分(青色)はCTBP構造に対応する。(b)は同じ空間内に描き出した平均化された内部遠心力の場(赤矢印)。比較のため、2つの異性体を結ぶポテンシャル最急降下線を同じ空間に射影して青の実線で示した。

【キネマティックな変形効果】 続いて、集団変数としての 3 個の慣性半径が図 1(a)のような 3 次元空間の中で運動する機構を明らかにするために、これら慣性半径に対する運動方程式を導き解析した。その結果、分子の慣性半径に作用する力として、ポテンシャルの勾配に由来する力の他に、慣性半径と熱浴変数(角度変数)との動的結合に起因する「内部遠心力」が発生していることが分かった。この内部遠心力は分子の内部空間上の非ユークリッド計量に由来するキネマティックな内力であり、分子を一方に「引き伸ばす」効果と全体に「膨張させる」効果とを合わせもっている。図 1(b)は、平均化された内部遠心力の場を 3 次元の慣性半径の空間に描き出したものである。この図から分かるように、内部遠心力は、等方的でコンパクトな質量バランスをもつ OCT 構造を変形させ、CTBP 構造の方へと系を押し出す強い方向性を持っている。この内部遠心力は、熱浴変数(角度変数)の振動が激しくなるほど強くなるため、一般に、系の内部エネルギーが高くなると、この内部遠心力による「引き伸ばし」効果はさらに強まる。

【自発的対称性の破れ】 以上の議論から直ちに導かれる帰結は、(i)内部遠心力が OCT→CTBP 反応の駆動力となっていること、さらに、(ii)等方的な質量バランスをもつ OCT 構造は、高エネルギー領域においては、自ら生み出す内部遠心力の「引き伸ばし」効果によってもはや安定ではいられなくなるということである。事実、このクラスターは低エネルギー領域(固体類似相)においては深いポテンシャル盆地をもつ OCT 構造に大部分の時間滞在するものの、高エネルギー領域(液体類似相)においては圧倒的に CTBP 構造を好む(図 2(a)参照)。図 2(a)のような存在確率分布は、ポテンシャル曲線の構造(図 2(b)の点線、青色)だけからは到底理解できない。そこで我々は、ポテンシャル曲線に内部遠心力のエネルギーを加味した有効エネルギー曲線(図 2(b)の実線、赤色)を導入することで、OCT と CTBP それぞれの異性体の真の動的安定性を正しく定量化し、確率分布を説明づけた。

【結論および展望】 以上の結果を換言すると、ポテンシャル盆地内の一見ランダムな分子振動は、内部遠心力という方向性をもった力を分子内にたえず生み出しているということである。従って、この内部遠心力の方向性に逆行するような変形運動(=化学反応)を分子が実現するには、ポテンシャル障壁を越えるのに必要なエネルギーに加えてさらに余分なエネルギーが必要になるのである。ここで見てきた新たな「反応障壁」の描像を用いて、従来の反応速度論を改良することは今後の重要な課題である。

References

- [1] J. E. Marsden, T. S. Ratiu, and J. Scheurle, *J. Math. Phys.* **41**, 3379 (2000).
- [2] R. G. Littlejohn and M. Reinsch, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 213 (1997).
- [3] A. Guichardet, *Ann. I. H. P. Phys. Theor.* **40**, 329 (1984).
- [4] A. Tachibana and T. Iwai, *Phys. Rev. A* **33**, 2262 (1986).
- [5] T. Yanao and K. Takatsuka, *Phys. Rev. A* **68**, 032714 (2003); *J. Chem. Phys.* **120**, 8924 (2004).
- [6] T. Yanao, W. S. Koon, and J. E. Marsden, *Phys. Rev. A* **73**, 052704 (2006).
- [7] T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis, submitted to *J. Chem. Phys.*
- [8] X. Chapuisat and A. Nauts, *Phys. Rev. A* **44**, 1328 (1991).

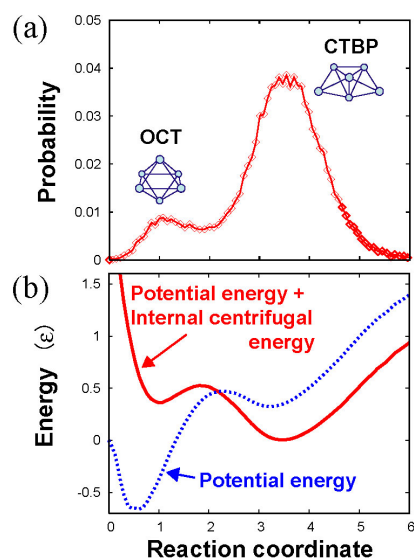


図 2:(a)は、慣性半径の 3 次元空間内に定めた 1 次元反応経路上の、系の存在確率分布。(b)は同じ経路に沿った、ポテンシャル曲線(点線、青色)と、ポテンシャルに内部遠心力の効果を加えた有効エネルギー曲線(実線、赤色)。結果は全て高エネルギー領域。