

## 分子の非平衡反応ダイナミクスにおける動的障壁

柳尾朋洋\*, W. S. Koon, and J. E. Marsden

Control and Dynamical Systems, California Institute of Technology

\*E-mail: tyanao@cds.caltech.edu

### 1. はじめに

化学反応や生体高分子の構造転移運動を真に理解するためには、ポテンシャルエネルギー曲面や自由エネルギー曲面の地形を知るだけではなく、多体系の変形運動そのものに付随する様々な動力学的效果を理解することが本質的に重要である。特に、分子のような多体系の内部空間（形空間）には、系の変形運動と回転との相互作用に由来する「曲がり」や「ゲージ場」といった幾何学的な性質が内在するという事実[1,2]は注目に値する。我々はこれまでに、分子内部空間の曲がりやゲージ場が、ポテンシャルに由来する力とは別種の動的な効果（力）を生み出し、反応の速度や選択性に重大な影響を及ぼしていることを明らかにしてきた[3,4]。また、最近の Teramoto と Takatsuka による曲率テンソルを用いた定式化も興味深い[5]。本研究の目標は、分子内部空間の幾何構造に由来する動的効果を適切に抽出し、従来の反応速度論やエネルギーランドスケープ理論を改良することにある。

分子の内部空間の曲がりの効果とともに、反応の速度や選択性を考える上で重要となるのが、「反応経路」の曲がりの効果である。反応経路の曲がりが化学反応に及ぼす効果の研究には長い歴史があり、Marcus [6]や Miller 等[7]の理論が有名である。しかし、タンパク質のような高分子系への応用を考えると、根本的に新しい理論の構築が望まれる。その理由としてはまず、従来の理論では内部空間の曲がりの効果が取り入れられていないことが挙げられる。（本来、反応経路は「曲がった空間上の曲がった経路」として理解されなければならないはずである。）また、従来の理論は反応座標と熱浴座標の運動の時間スケールの分離を仮定しているが、この仮定はしばしば破綻することが予想される。このように、反応経路の曲がりの効果を単独で抽出するには多くの困難があることが分かる。

そこで本研究では、数値計算を利用して、反応経路の曲がりに付随する慣性効果を間接的に抽出するアプローチを提案する。これは、分子の内部空間上に定義された「任意の」一次元反応経路の上に、ダイナミクスの全体像を統計力学的に射影して特徴づける試みである。特に、できるだけ少ないデータから、分子の高次元位相空間の構造を一次元経路上に描き出し、反応の真のボトルネックや動的安定化状態を突き止めることが目標である。

### 2. 定式化

まず、全部で  $n$  個の自由度をもつ分子の内部空間上に、反応経路に沿った座標  $q^1 \equiv q^R$ （1次元）と熱浴座標  $q^2, \dots, q^n$ （ $n-1$ 次元）を導入する。ここで、反応経路の定義の仕方は全く任意であり、例えば伝統的な化学反応論に従って、ポテンシャル曲面の最急降下線を反応経路とすることも可能である[8]。一方、タンパク質動力学においてしばしば用いられる変分的な手法[9]によって反応経路を導入しても良い。また、熱浴座標とは反応座標に垂直な方向の変位を与える座標のことである。分子の内部空間の曲がりや反応経路の曲がりが反応に及ぼす動的効果は、反応座標と熱浴座

標への運動エネルギー分配の偏り具合に集約されて現れる。我々はこの事実に注目し、系が運動エネルギーのバランスを変化させながら反応を進める際に、反応座標方向に感じる統計的な「力」を次式の形で定量化した：

$$\langle \text{Force} \rangle = T_{\text{eq}} \frac{\partial}{\partial q^R} \ln \Omega$$

ここで、 $T_{\text{eq}}$  は等分配時の 1 自由度あたりの平均運動エネルギーである (温度に相当)。 $\Omega$  は反応の際に系が感じる運動量空間の「有効体積(effective volume)」を表しており、反応座標と熱浴座標がもつ運動エネルギーの比から決まる無次元量である。 $\ln \Omega$  はエントロピー的な量であり、これが正のところでは、反応座標方向よりも熱浴座標方向に運動が活性化される傾向にあるため、運動は反応方向には淀みがちになり、逆に負のところでは、反応座標が多く運動エネルギーを得るため、反応方向に弾道的な(ballistic な)運動が見られる傾向がある。上式の力はエントロピー力の構造をもっており、有効体積  $\Omega$  が大きくなる方向に働く。この力に抗して系を反応座標方向に移動させるのに必要な「仕事」を、通常のパテンシャルに重ね合わせたものを、有効ポテンシャルとして定義する。

### 3. 応用例

以下では、2 体間モースポテンシャルによって等しく相互作用をする、質量比が 1:1:0.1 の 3 つの原子からなるクラスターの構造転移運動を例に取り、上述の定式化の有効性を示す。このクラスターのポテンシャル曲面上の局所平衡構造は、2 つの正三角形構造 (置換異性体) である。この系の運動はハミルトン方程式を解くことで得られる。このクラスターは直線構造を経由して局所平衡構造間を乗り移るが、図 1 に示すように、粒子の並び順に応じて 2 種類の異なった反応チャンネルを有する。ここで注意すべき点は、これら 2 種類の反応チャンネルのポテンシャル障壁の高さは等しいという点である (図 3 の下の 2 枚の図を参照)。さらに、直線構造を反応分割面と見なした時の、反応性 flux の量も 2 種類のチャンネルで等しいことが示される。つまり、遷移状態理論的な描像からは、2 つのチャンネルの反応速度を等しく見積もってしまうことになる。ところが実際には、図 2 に示すように、反応の速さはこれら 2 つのチャンネル間で大きく異なっており、Channel 2 を通り抜ける反応は特に遅いことが分かる。この原因の一つとして、Channel 2 を通る反応では、経路の途中で淀み運動(lingering motion)が頻繁に起こることが挙げられる。

以上のような反応過程の違いを説明するために、上述の有効体積および有効ポテンシャルを計算した結果が図 3 である。この結果によれば、Channel 1 では、有効体積は正三角形構造から直線構造に向けてはじめは広がるが、直線構造の周りでは平坦な構造となるため、有効ポテンシャルも平坦になり、反応は滑らかに進み得ることが分かる。一方、Channel 2 では、有効体積に「波打ち」構造が見られ、特に、直線構造付近には明確なボトルネック構造があることが分かる。上述のエントロピー的力は有効体積が大きくなる方向に働くため、有効体積がせまくなっているところで系は大きな「障壁」構造を感じ、有効体積が広がっている領域に留まる傾向があることが分かる。これに対応して、有効ポテンシャルにも山と谷の構造が現れ、反応が経路に沿って進みにくくなっていることが理解できる。以上のような構造のために、Channel 2 を通過する反応は Channel 1 を通過する反応に比べて遅くなっているのである。有効ポテンシャルの高低差と反応 (遷移) 速度との関係を厳密に定量化することは、今後の重要な課題である。

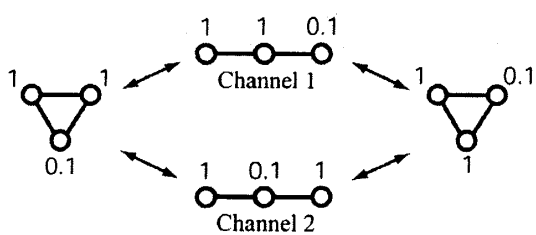


図 1: 質量比 1:1:0.1 の 3 原子モースクラスタの局所平衡構造 (正三角形) と、2 種類の反応チャンネルの模式図。

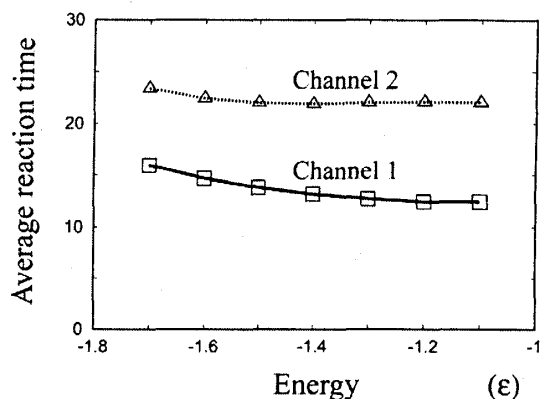
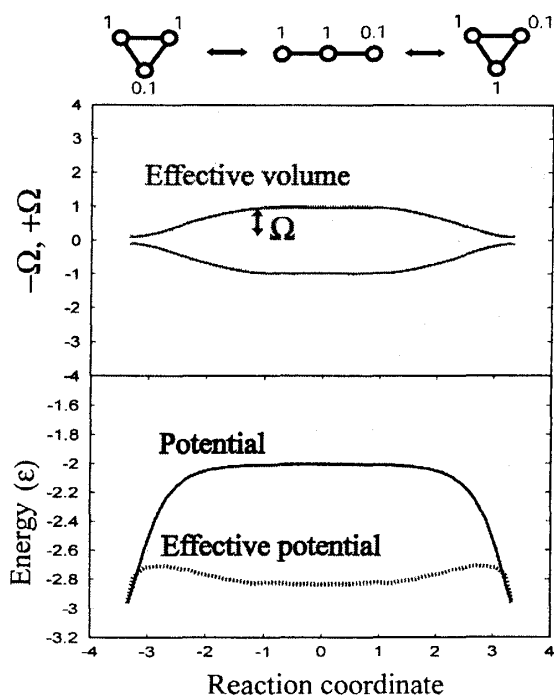


図 2: 反応に要する平均時間の全エネルギー依存性を、図 1 の 2 種類のチャンネルについて示したもの。

(a) Channel 1



(b) Channel 2

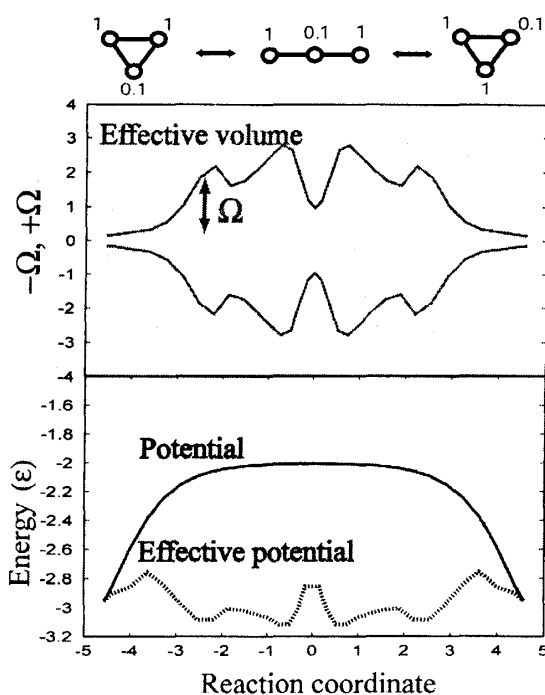


図 3: 有効体積 (上図の実線)、ポテンシャル (下図の実線)、有効ポテンシャル (下図の破線) を図 1 の 2 種類のチャンネルについて反応経路に沿って描いたもの。(有効体積  $\Omega$  の図では、体積  $\Omega$  をチューブ構造として表現するために、上下対称な 2 本の曲線を描いている。ゼロからの変位 (チューブ半径) が有効体積  $\Omega$  に対応している。)

#### 4. おわりに

以上、3原子系の構造転移運動を例に取り、位相空間の構造を反応座標上に縮約する新たな手法の有効性を確かめた。この手法は、運動エネルギー分配の偏り具合という比較的簡単な情報のみを必要とするため、より高自由度の分子や、非保存系の運動の解析へと拡張可能であると考えている。今後の目標は、本手法を発展させることにより、タンパク質のような高自由度の分子の運動から反応座標自体を抽出し、ダイナミクスを特徴付ける一般的手法を構築することである。

#### 謝辞

本研究会の世話人である、小松崎民樹助教授、戸田幹人助教授、淵上壮太郎助手に深く感謝致します。本研究に関して温かな励ましとご助言を与えて下さった高塚和夫教授に深く感謝致します。また、研究会において深く議論をして下さった小西哲郎助教授、山口義幸助手、山本典史氏、寺本央氏、藤井幹也氏に深く感謝致します。本研究は日本学術振興会の援助を受けており、深く感謝致します。

#### 参考文献

- [1] J. E. Marsden and T. S. Ratiu, *Introduction to Mechanics and Symmetry* (Springer-Verlag, New York, 1999).
- [2] R. G. Littlejohn and M. Reinsch, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 213 (1997).
- [3] T. Yanao and K. Takatsuka, *Phys. Rev. A* **68**, 032714 (2003).
- [4] T. Yanao and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **120**, 8924 (2004).
- [5] H. Teramoto and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **122**, 074101 (2005).
- [6] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **45**, 4493 (1966); **45**, 4500 (1966).
- [7] W. H. Miller, N. C. Handy, and J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* **72**, 99 (1980).
- [8] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **74**, 4161 (1970).
- [9] R. Czerminski and R. Elber, *J. Chem. Phys.* **92**, 5580 (1990).