

化学反応エネルギー移動と分子論的熱移動の非平衡性

—非平衡非定常ダイナミクスの解明に向けて—

名大院人情 長岡正隆

I. 初めに—化学反応理論の現状と取り巻く状況—

1941年に完成されて以来、標準的な化学反応理論として確立した遷移状態理論[1]は、遷移状態概念を仮定した平衡統計力学の適用によって、気相反応、溶液反応、表面反応、酵素反応などの広範な化学反応を説明し活用されてきた。1980年代に入ると、ようやく反応座標に対する媒質系の動的な影響を考慮する **Kramers-Grote-Hynes** 理論を代表とする、線形応答理論を基礎にした新たな理論展開がおこった[2-4]。こうした中で、実験的には Marcusらの電荷移動反応理論が検証され、STM や赤外反射吸収分光法による表面反応の動的現象の観察や、時間分解ピコ秒ラマン分光法による有機反応や生化学反応の振動エネルギー移動過程における非熱平衡分布の観測などがなされ、平衡論や線形応答理論の範囲ではもはや取り扱えない実験事実が相次いで報告されてきた[5-7]。一方、物理学分野では、本質的に非平衡かつ非定常な現象を取り扱おうとする理論は未完であり、むしろ実験事実の集積の中から演繹的に原理を模索する段階にある[8-19]。他方、化学分野では、定性的反応論である **福井理論** (フロンティア軌道理論) [20]の完成の後、ずっと続いてきた定量化への指向が、昨年(1998年)、PopleとKohnのノーベル化学賞として結実した[21]。今日、化学種としての分子固有の性質は驚くほど定量的に求めることができるようになったのである。今や、分子の凝集系ダイナミクスの解明に立ち向かう絶好の時なのである。こうした化学反応理論を取り巻く状況の中で、我々は局面を打開する一つの可能性として、均一系の動的現象の解明のために発達してきた、非平衡分子動力学シミュレーションの手法[22-28]に着目した。そして、(1) 現状物理学の把握と既存理論の拡張、(2) 新しい実験事実の解釈、さらに(3) 非平衡分子動力学シミュレーションによる微視的情報、の3つを基礎にして、凝集系の非平衡非定常ダイナミクスの解明を勧めていくことにより独自の研究を展開してきた。

本論文は、第II節で、化学反応エネルギー移動を考えていく上で関係してくる諸問題の中から、統計集団、エネルギー原理、温度概念の三つについて考察する。その後、第III節では、それらの中から、特に温度概念に関連して、凝縮系化学反応における固有分子温度の考え方について、著者の最近の研究を紹介する。最後に第IV節ではまとめとして将来を展望する。

II. 凝集反応系の非平衡非定常ダイナミクスをめぐる諸問題

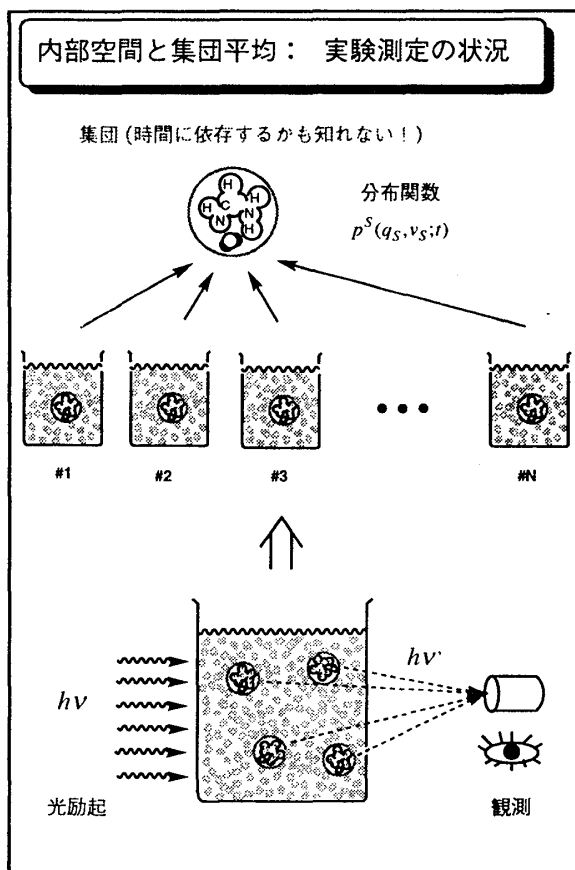
以下に凝集系の化学反応系のエネルギー移動を取り扱おうとするとき、非平衡統計力学の考え方と関連して明らかになるいくつかの考察と諸問題を上げてみたい。

II-1. 化学反応系は位相的アンサンブルの現実的実現

今日、統計力学を使わないで済む研究領域は無いと言って良い。その統計力学の大前提には、「観

測系の時間的断面の集まりである時間的母集団を考える代わりに、対象としている観測系と全く同じ構造をもつ観測系を多数個想像し、これらの系が、時間的母集団における微視的状态の実現確率と等しい確率で、微視的状态に分布する」と考える仮定がある[29]。このときのこの母集団を位相的母集団と呼ぶ。いわゆるエルゴード性の仮定である。現実の実験においては、測定操作がいかに短時間であろうと、時間的母集団に関する統計平均、すなわち、一つの系に対する長時間平均が観測される。観測系が平衡状態であるときには、これが位相的母集団に関する統計平均（集団平均）に等しいと考えうことが平衡系の統計力学の成功につながっている。

ところが、現実には観測されている実験系をいくつか考えてみると、測定操作において集団平均をおこなっている場合がある。凝縮系の化学反応の観測はその良い例で、通常、観測されるサンプル溶液の中にはアボガドロ数個に近い溶質分子が溶けている。こうした溶質分子の統計的性質は、平衡状態においては溶存する溶質分子一個に対する長時間平均として理解できるはずである。これは分子一個に対しても、開いた系の詳細平衡が成り立つことから熱平衡分布が保証されることに起因する[30]。しかし現実には光を一分子のみに当てることは至難の業で、アボガドロ数個程度の溶質分子群に当たることが普通である。こうした平衡状態の測定では、両者の区別はそれほど重要でないで通常あまり意識されない。ところが、例えば光励起後の溶質分子の緩和過程や化学反応過程を観測するときには、一分子を観測して長時間平均を求めることが仮にできたとしても、溶質分子の初期状態が異なるために観測の度に異なる結果を得るはずで、何を見ているのかわからないことになる。このように溶質分子の応答を知るためには、むしろ多数個の溶質分子に対する集団平均を考えることが重要になる。



観測の度に異なる結果を得るはずで、何を見ているのかわからないことになる。このように溶質分子の応答を知るためには、むしろ多数個の溶質分子に対する集団平均を考えることが重要になる。

II-2. 熱力学的記述の拡張と展開—メゾスコピックなエネルギーの原理—

微視的なエネルギーの原理は系のエネルギーの増分 dH が外力が系になした仕事 dW に等しいという主張である[31]。

$$dH = dW \quad (1)$$

$$= \sum_{v=1}^N K_v^e \cdot v_v dt \quad (2)$$

ここで、 K_v^e と v_v は第 v 原子に作用する外力とその原子の速度ベクトルを表す。今、溶液中の化学反応

について反応分子を系と考え、外力は溶媒系から受けるとすると、

$$dW = \sum_{j=1}^{N_B} dW_j = \sum_{j=1}^{N_B} \mathbf{f}_j \cdot \mathbf{v} dt = \sum_{j=1}^{N_B} \sum_{v=1}^{N_S} f_{vj} \cdot v_v dt \quad (3)$$

の様に表現できる[27]。ここで、添字 j と v は、それぞれ、溶媒中に存在する原子の通し番号と溶質分子内の原子の通し番号を表し、 f_{vj} と v_v は、各々、第 j 番目の溶媒中原子によってなされる、溶質分子内の第 v 番目の原子に対する力ベクトルと、その原子の速度ベクトルを表す。

一方、通常の統計熱力学の対象（例えば、ピストン付きシリンダー内の気体）についての巨視的なエネルギーの原理は、微視的なエネルギーの原理（2）の平均として得られる。しかし、一般には巨視的仕事の形だけでは表しきれず、巨視的な仕事として表しきれない部分を系に流入する熱量 dQ とする。

$$dE = dW + dQ \quad (4)$$

これが通常の統計熱力学の議論である[31]。ところが凝集系の化学反応を考えると、問題はむしろ巨視的仕事に対応するものが存在するののかという問になる。すなわち、化学反応系に流入するエネルギーに質的な差があるのかという問である。微視的なエネルギーの原理から出発して、微視的な仕事を、コヒーレントな仕事とインコヒーレントな仕事（熱）とに分けるとい問題意識はメソスコピックなエネルギーの原理とでも呼べる中間領域に存在する新しい原理の表現が生まれる可能性をはらんでいる[32]。

II-3. 非平衡系の温度概念

温度概念は、歴史的には巨視的な平衡系における物体間の熱平衡を規定する概念として登場した。一方、統計熱力学的に正常な系に対して、統計力学的エントロピーを Boltzmann の関係式により定義したとき、統計力学的温度 $T(E)$ は

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (5)$$

により定義され熱力学的温度と一致する。従って統計力学的エントロピーと熱力学的エントロピーとも一致する。

巨視的な非平衡系においては温度概念は拡張されることになる。このとき導入されるのが局所平衡の仮定で、局所平衡状態が成り立つような二つの緩和時間 τ と τ_r ($\tau \gg \tau_r$) が存在するような系においては、巨視的には小さいが、多数粒子を含んだ領域 ΔV 中の点 \mathbf{x} 付近に、時間 τ_r の間にできあがる“準ギブス分布（局所平衡分布）”を規定する温度として、局所温度 $T(\mathbf{x}, t)$ が定義される（第一番目の定義）[10]。ここで τ は系全体に統計平衡が成立するような緩和時間で、それは系の体積に依存する。一方 τ_r はずっと小さい緩和時間でそれは巨視的には小さいが、多数粒子を含んだ領域で平衡が成立する時間を表し、系全体の体積には依存しない。さらに非線形・非定常な巨視的非平衡系については、局所平衡分布からのずれを評価する理論が、Zubarev と森によって展開されている[10,15]。

他方、非平衡温度を直接定義しようとする研究がなされている。例えば Casas-Vázquezらは、熱流

が存在している系に対して、一般化されたエントロピー（非平衡エントロピー） S_{JC} を定義し、局所平衡概念を用いながら、標準的な“熱力学的な”定義として（5）を採用して、 S_{JC} に対して非平衡温度を定義している（第二番目の定義）[14,18]。また、Hooverらは、いわゆる非平衡分子動力学シミュレーションの立場から、Casas-Vázquezらの非平衡温度を批評して、静熱学との最も簡潔な一貫性（理由 I）と、非平衡エントロピーの定義は事情次第（precarious）である（理由 II）という二つの理由から、局所非平衡温度の第三番目の定義として、理想気体温度計の定義（あるいは運動学的定義）と呼ぶ次式

$$T_{IG} = \frac{1}{3k_B} \left\langle \sum_i m v_i^2 \right\rangle \quad (6)$$

を提案している[22,23]。これは運動学的理論でよく知られたもので、安定な古典系ならば、理想気体に限らず、平衡から遠い系に対してさえも、有効に拡張して利用できる[22]。

しかしながら、こうした現状の中で、我々が現在知る限り“内部（internal）”温度が非平衡統計力学の文脈から議論され、概念化されたことは、有名なChapmanとCowlingの教科書で、少し異なった観点からなされた以外には無い[9]。とりわけ“内部”温度が、内的(internal)であるだけでなく、内部空間的に局所的（internal-spatially local (ISL)）な温度として厳密に定義されたことは、未だかつて無い。内部空間において理論を展開するという状況は化学反応を取り扱う理論ではよく出会うもので、そこでは反応分子の内部自由度だけを集中的に取り扱う[34]。そのとき、実験室内での位置関係、例えば試験管内のその分子の配向などにはあまり注意を向けないのである。

III. 凝縮系における化学反応とその非平衡性

有機反応や生化学反応における光励起後の振動エネルギー移動の初期過程においては非熱平衡分布が観測されている[5-7]。こうした溶媒と反応分子間のエネルギー移動機構や反応分子内のエネルギー再分配機構を明らかにするためには、非平衡非定常状態にある反応系の性質を時間を追って調べる必要がある。その際、多くの実験家は、スペクトルシグナルの強度比の時間変化を再現するように分布関数に現れる温度変数をパラメータのようにして最適化し、得られた値をもって分子の“温度”と呼んでいる[5,6]。この“温度”はよく考えてみると、本来の熱力学的温度とは全く違った意味を持ち、その意味で“温度”と呼ぶことに異議を唱える人もいるほどである。しかしながら、化学反応の実験家だけでなく、過渡ダイナミクスの実験家も、彼らの実験データを“温度”概念を使って特徴付けて分類することが実りあると考えている[18]。本節では、前節最後のII-3に議論したように反応座標の関数としての局所的な温度（ISL温度） $T(q,t)$ とエントロピー生成速度 $\sigma^S(q,t)$ を運動学的に定義し、微視的な熱の伝搬や分子温度の径時変化に関して我々が得たいいくつかの結果を紹介する。

III-1. 固有分子温度—化学反応系の温度概念—

溶液中の S_1 -trans スチルベンの分子内振動エネルギー再分配やヘムの振動クーリングに見られる非

熱平衡分布などに現れる化学反応過程に特有の非平衡非定常ダイナミクスを念頭に、光励起後の初期分布の時間発展に対応させて、反応座標 q_s に沿って双安定ポテンシャルを仮定して **Fokker-Planck** 方程式（摩擦係数 $\gamma=0.01$ ）を数値的に解いて非平衡分布 $p(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t)$ を求めた[35-40]。ISL 温度とエントロピー生成速度を

$$T(q, t) = \int d\Gamma p(\Gamma, t) \cdot \frac{m\dot{q}^2}{n_s(q', t)k_B} \cdot \delta(q' - q) \quad (7)$$

$$\sigma^S(q, t) = -\frac{1}{T(q, t)} \cdot J_Q^S(q, t) \cdot \nabla T(q, t) \quad (8)$$

で定義する[39]。ここで $n_s(q', t)$ と $J_Q^S(q, t)$ はそれぞれ数密度と熱流ベクトルを表す。さらに固有分子温度 (**intrinsic molecular temperature (IMT)**) を

$$T(t) = \int dq' n_s(q', t) \cdot T(q', t) \quad (9)$$

で定義し、非平衡非定常性の尺度とする[39]。

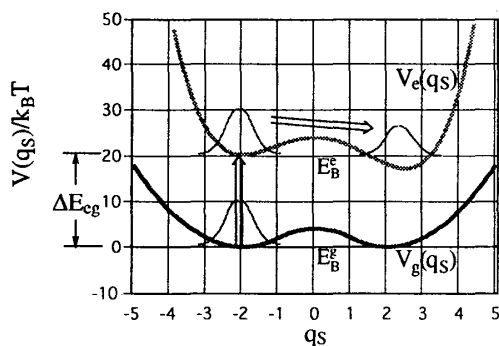


図1、基底状態と励起状態の一次元双安定ポテンシャル

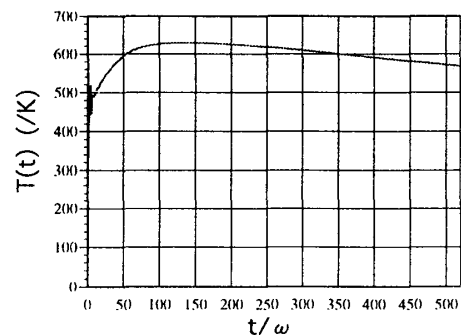


図2、固有分子温度の時間変化

一次元双安定ポテンシャル（図1）の遷移状態 ($q_s = 0$) での虚振動数を $i\omega$ とし、 $\omega = 4.70 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ としたときの固有分子温度 $T(t)$ を図2に示した。 $t = 140$ time unit (= 2.80 psec) において温度の最大値 620 K が現れた。これはヘムのクーリング初期過程に対して、次式で見積もられた最大温度 760K に対応する[6]。

$$\langle E_{vib}(T) \rangle = \sum_{i=1}^{3N-6} hv_i / [\exp(hv_i / k_B T) - 1] \quad (10)$$

一方、図3に反応初期の $0 < t < 40$ ($0 \sim 80$ fsec) に対

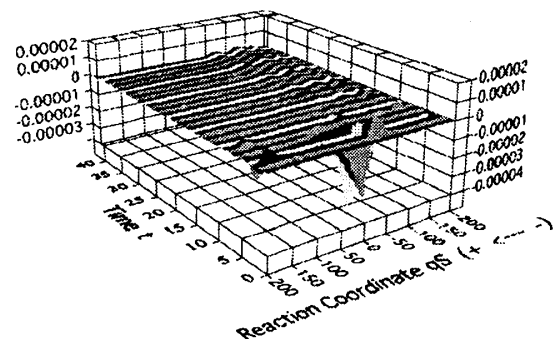


図3、エントロピー生成速度の時間空間変化

するエントロピー生成速度 (8) を示した。図2の $0 < t < 20$ における分子温度の複雑な増減に対応して、 $\sigma^S(q, t)$ も対応する時間領域において複雑な時間空間変化を示すことが分かる。これらの事実は反応初期における反応エネルギーの再分配過程の非平衡非定常性の反映であり、統一的視点からの理

論展開が必要である[39]。最後に付け加えると、固有分子温度を、“温度”と呼びたい一つの理由に次の関係がある。

$$T(q_s) (= \lim_{t \rightarrow \infty} T(q_s, t)) = T_{ex} = T(q_s, 0) \quad (11)$$

ここで T_{ex} は溶媒分子からなる外部熱浴の温度で、つまり、 t が無限大で系全体が熱平衡状態になったときには、固有分子温度 $T(q, t)$ は熱浴の温度に一致するのである[39]。

III-2. 内部空間における局所平衡仮定とその妥当性

上で導入した局所的エントロピー生成速度 (8) は、実は局所平衡の仮定をして導かれたものである。通常、非平衡熱力学では局所平衡を仮定して、局所的に **Gibbs** の関係式

$$TdS = dU + pdV \quad (12)$$

を認めた上で、示強変数を局所化した式

$$T(\mathbf{x}, t) \frac{ds(\mathbf{x}, t)}{dt} = \frac{dU(\mathbf{x}, t)}{dt} + p(\mathbf{x}, t) \frac{d}{dt} \rho(\mathbf{x}, t)^{-1} \quad (13)$$

を基礎にして局所的エントロピー生成速度を導出するのである。ところが分子内の非平衡非定常ダイナミクスを取り扱う際には、本来、内部座標空間での局所平衡が仮定できるかどうかは自明ではない。現在、我々はこの点を考慮すべく、局所平衡の仮定を必要としない、**Gibbs** エントロピーの定義から、関係式

$$\rho(q, t) s(q, t) = -k_B \int p(q, t) \ln \frac{p(q, t)}{p^{eq}(q, t)} dv \quad (14)$$

を用いて ISL エントロピー密度を定義し、そこから導かれるエントロピー生成速度と (8) 式との相違を検討している[40]。その結果、反応初期の反応系の構造 ($q_s < 0$) においては、(8) 式でかなりよく表現できることを見いだした。一方、反応初期でも生成系の構造 ($q_s > 0$) では両者のずれはかなり大きく、予想されたとおり局所平衡の仮定が成り立たないことがわかる。時間が経過すると、反応系においてさえも、もはや (8) 式では表現しきれなくなる[40]。このように凝集系の化学反応の非平衡非定常ダイナミクスには従来の非平衡統計熱力学の適用範囲を超えた大きな問題があり、化学反応を通して分子レベルで非平衡性を考えていくことにより、今後、大きな展開が期待される。

IV. 終わりに

熱平衡状態として、一見穏やかに存在しているマクロなレベルからは想像を絶するダイナミックな状態がミクロには実現している。微視的スケールでは非平衡非定常であり、大きな非線形揺らぎが存在している。このような揺らぎが化学反応を制御する大きな要素なのである[12, 26-28]。溶液反応、表面反応、酵素反応などの凝集反応系の新しい反応理論の建設を目指すとき、こうした非線形揺らぎの理解とその化学反応に対する役割を解明していくことが必須である。また、ミクロなレベルの非平衡性を見るためには、大きな分子変形が伴う化学反応はまことに打ってつけのプローブなのである。ひょっとしたら非平衡統計熱力学を大きく発展させる大発見が見つかるかも知れない。

この論文で紹介した内容は、主として、科学技術振興事業団の計算科学技術活用型特定研究推進事業「凝集反応系の非平衡非定常ダイナミクスの研究」（研究代表者 長岡正隆）（課題番号：ACT-JST-98-A5-1）の援助により遂行されたものである。また部分的には筆者が基礎化学研究所に在職中に採択された、文部省 科学研究費補助金「基盤研究C」（課題番号：08640660）の援助により実行された。最後に、基礎化学研究所所長であられた故福井謙一先生の長年にわたる温かい励ましに心から感謝して慎んで本論文を捧げたいと思う。本編に記した内容をご生前にご報告できなかったことが、かえすがえすも心残りである。

参考文献

- [1] S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, (McGraw-Hill, New York, 1941).
- [2] H. A. Kramers, *Physica*, **7**, 284 (1940).
- [3] P. Hänggi, P. Talkner and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 251 (1990).
- [4] M. Nagaoka, N. Yoshida and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, **105**, 5431 (1996) 及び引用文献参照.
- [5] (a) J. Qian, S. L. Schultz and J. M. Jean, *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 9 (1995); (b) T. Nakabayashi, H. Okamoto and M. Tasumi, *J. Phys. Chem.*, **A101**, 7189 (1997).
- [6] Y. Mizutani and T. Kitagawa, *Science*, **278** 443 (1997).
- [7] T. Okazaki, N. Hirota and M. Terazima, *J. Phys. Chem.*, **A101**, 650 (1997).
- [8] S. R. de Groot and P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics*, (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [9] S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1970).
- [10] D. N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, (Prenum, New York, 1974).
- [11] R. Kubo, M. Toda and N. Hashitsume, *Statistical Physics II (Nonequilibrium Statistical Mechanics)*, 2nd Ed. (Springer, Berlin, 1978).
- [12] 北原和夫, “非平衡系の統計力学”, (岩波, 1997).
- [13] 北原和夫, 日本物理学会誌, **50**, 891 (1995).
- [14] D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics*, (Springer, Berlin, 1993).
- [15] D. Zubarev, V. Morozov and G. Popke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Akademie, Berlin, 1996).
- [16] (a) L. S. Garcia-Colin and M. S. Green, *Phys. Rev.*, **150**, 153 (1963); (b) M. H. Ernst, *Physica*, **32**, 209 (1966); (c) *ibid.*, **32**, 252 (1966).
- [17] H. van Beijeren, J. Karkheck and J. V. Sengers, *Phys. Rev.*, **A37**, 2247 (1988).
- [18] (a) D. Jou and J. Casas-Vázquez, *Phys. Rev.*, **A45**, 8371 (1992); (b) K. Henjes, *ibid.*, **E48**, 3199 (1993); (c) D. Jou and J. Casas-Vázquez, *ibid.*, **E48**, 3201 (1993); (d) J. Casas-Vázquez, *ibid.*, **E49**, 1040 (1994).
- [19] J. J. Brey and A. Santos, *Phys. Rev.*, **A45**, 8566 (1992)
- [20] 第一論文として、(a) K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952)、また、最近出版された福井の業績に関する特集号として、(b) 月刊「化学」、**53**, No.4, (化学同人、1998)、とその中で掲載された論文中の引用文献を参照.
- [21] (a) 山邊時雄, 日本物理学会誌, **53**, 937 (1999); (b) 高田康民, 日本物理学会誌, **53**, 936 (1999).
- [22] W. G. Hoover, B. L. Holian and H. A. Posch, *Phys. Rev.*, **E48**, 3196 (1993).
- [23] D. J. Evans and G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Academic Press, London, 1990).
- [24] A. Tenenbaum, G. Giccotti and R. Gallico, *Phys. Rev.*, **A25**, 2778 (1982).
- [25] B. Hafskjold and T. Ikeshoji, *Mol. Sim.*, **16**, 139 (1996).
- [26] I. Ohmine, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6767 (1995).
- [27] M. Nagaoka, Y. Okuno and T. Yamabe, *J. Phys. Chem.*, **98**, 12506 (1994).
- [28] M. Nagaoka, Y. Okuno and T. Yamabe, *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 133 (1998).

- [29] 例えば、久保亮五、“統計力学”、(共立、1971).
- [30] 例えば、“物理学辞典”(岩波、1986)、「詳細釣り合い」の項 (p. 932) 参照.
- [31] 例えば、橋爪夏樹、“熱・統計力学入門”、(岩波、1981).
- [32] K. Sekimoto. J. Phys. Soc. Jpn., **66**, 1234 (1997).
- [33] 久保亮五編、“大学演習 熱学・統計力学”、(裳華房、1961).
- [34] E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, (Dover, New York, 1980).
- [35] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Revised and enlarged edition (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [36] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1989).
- [37] M. M. Millonas, Phys. Rev. Lett., **74**, 10 (1995).
- [38] B. Cartling, J. Chem. Phys. **87**, 2638 (1987).
- [39] M. Nagaoka, 投稿中.
- [40] M. Nagaoka, T. Okamoto and Y. Maruyama, 投稿準備中.