

研究会報告

複雑な多谷ポテンシャルエネルギー面上 で生起する動力的諸問題

— 力学的決定性と統計性の中間領域を探る (第1回) —

(2001年1月30日受理)

日時 2000年11月13日から14日

場所 奈良女子大学理学部

上記の表題の下に、化学反応動力学と非線型物理の若手研究者が集まり、活発な討論を行う機会が得られたので、ここにその報告を行いたい。この研究会を企画した背景には、化学反応動力学における実験および理論面の研究の進展と、それに呼応した、非線型物理と化学反応動力学の研究者間の、分野を越えた交流がある。この流れをさらに押し進め、新しい視点から「状態が変わる (=反応)」ことの根幹の数理、古典・量子系における統計性の起源、系と環境の境界が不変的なものではなく、自律的に生成・組み替えを起こすダイナミクスにおける「熱」概念の再考及びその動力的特徴付け、生体内化学反応現象に見られる「ほぼ確率1で生起する」高度な機能性・反応選択性の動的発現機構、などを究明する、物理、化学、生物に跨る新しい学際領域を開拓していくための一歩を刻むことが、今回を第1回とする当研究会の目的である。そのために世話人から、本研究会を企画した問題意識を述べたい。

1 今、何故、化学反応なのか

化学反応とは、系が環境(熱浴)から何らかの形でエネルギーを獲得して励起し、ある安定状態(反応系)から別の安定状態(生成系)へ変化するプロセス全般を指し、必ずしも化学結合の解離生成を包含する必要はなく、相転移なども広い意味で化学反応といえる。近年における分子線やレーザーなどの実験技術の進展は、反応過程の動力学に対する我々のこれまでの理解を一新した。そこでは、化学反応における初期条件の精密な選択、フェムト秒の時間スケールにおけるダイナミクスの測定が可能になり、特に、レーザーを用いた初期条件の選択は、反応の「前」と「後」の中間領域にある遷移状態の直接観測、熱平衡から大きく離れた条件下における化学反応の観測を実現し、従来の平衡統計力学あるいは(一般化) Langevin 的な非平衡統計力学に基づく化学反応理論を抜本的に見直す必要性を浮彫りにした。

これらの実験は、理論面において次の課題を提出する。第一に、分子レベルにおける非平衡性をどのように扱うのか、第二に、反応過程における統計性の起源とその限界はどこか、換言すると、反応が確率的に生起しているか、あるいは選択的に生起しているかという反応の決定性の起

源はどこか、という課題である。

第一の課題は、従来の非平衡物理の枠組みを大きく越えた問題である。何故なら、パターン形成論をはじめとするこれまでの非平衡物理は、局所平衡の仮定の下、マクロなスケールとミクロなスケールが分離されることを前提としているからである。これに対して、分子レベルの非平衡性の実現は、このようなスケールの分離の成り立ち、即ち、統計力学の成立そのものが、単なる数理物理の課題ではなく、実験を含めた研究課題であることを意味する。

従って今あらためて、ミクロな量子系における統計性の起源と、その限界の可能性が、実験的にも理論的にも問われるのである。これが第二の課題である。特に、精密な初期条件の設定と、フェムト秒スケールの時間分解能は、力学に内在的な性質としての統計性を浮彫りとする。この統計性は、無限自由度の熱浴の存在を前提としたものではなく、有限自由度の決定論的な力学が有限時間の間に作り出すものである。これまで、このような意味における統計性を特徴付ける概念はなく、物理学におけるフロンティアとしての研究が必要である。

2 今、非線形物理の研究に何が必要なのか

決定論的な力学が内在的に持つ確率的な挙動は、カオスの名のもと、非線形物理の研究対象である。言うまでもなく反応過程に関与する分子集団は、多自由度系であり量子系である。従って、従来の少数自由度カオスの研究を越えた新たな現象の発見と、それに対する解析方法の展開が必要となる。以下、特に、化学反応動力学の観点から見たとき、非線形物理の研究に何が必要なのかを述べておく。

第一に、全自由度の中から重要な自由度を取り出し、その実効的なダイナミクスを記述する方法が必要となる。何故なら、溶液中の反応や、気相中であっても大きな分子の反応では、系を構成する自由度のすべてが重要なのではなく、反応過程に関与するのはその一部であるからである。もし反応が真に確率的に生起するものでないならば、反応の経路は（従来の化学反応論で取り扱われているような）ポテンシャル面上の幾何学情報だけに立脚するのではなく、運動量空間の情報を効率的に繰り込んだ相空間上の経路を見出すべきである。

全系の自由度の中から重要なものを縮約して取り出すという課題は、統計物理ではお馴染みの課題であるが、化学反応論では、新たな相貌を持つ。それは、重要な自由度の構成も、その数も、必ずしも時間的に一定しているとは限らないからである。否、むしろ、それは時々刻々変動している方が多い。

たとえば、複数のポテンシャルの山を越えて進行する反応過程を考える。この時、或る山を越える時の反応座標(かりに存在するとして)と、次の山を越えるときの反応座標とは一般には異なる。従って、多くの山を越えて進行する反応過程では、反応方向を記述する座標(一般には集団座標)の組み替えが発生する。これは、全系を構成する自由度の内、重要な自由度の構成が入れ替わることを意味する。我々が本研究会において、多谷ポテンシャルという言葉を使ったのは、この点を強調したいがためである。まさに蛋白質が変成状態から天然状態へおれ畳む過程に蛋白質が実際に感じているポテンシャルエネルギー面がそれである。これに対して、従来の統計力学にお

ける縮約理論は、重要な自由度とそれ以外の間の境界を固定したものになっている。

第二に、熱というものの動力的な特徴付けである。我々は、マクロなレベルにおいて、熱と仕事とが峻別されることを知っている。しかし、フェムト秒スケールの観測で我々が見ているのは、力学的なエネルギーが熱へと変化していく途上の現象であり、そこでは、マクロなレベルにおける区別をそのまま持ち込むことはできない。また、系と環境の境界が不変的なものでなく、自律的に生成・崩壊を繰り返す柔軟な様相を呈していると予想される場合には、熱と見做していた環境の自由度が系のダイナミクスを記述する重要な自由度に置き換わったり、あるいは、その逆も起こり得る。すなわち、熱とは何か、エネルギーの内の利用可能部分は、どのようなメカニズムで決まっているのかを、問うべきなのである。このような問題を不問に付したまま、生体系におけるエネルギー変換の問題を議論しても、従来の方法を越えた理解は得られない。

他方でこのような問いは、レーザーを用いた反応制御の問題とも関わりを持つ。統計力学の基礎付けと、レーザーを用いた反応制御の問題は、同一の研究対象に対して、互いにポジとネガの関係にある。統計力学の基礎付けでは、我々は、制御しがたいものを産み出す力学的なメカニズムに注意し、他方、反応制御の問題では、我々は、分子の力学的挙動の利用可能性に着目する。この時、たとえば、反応制御に用いるレーザーパルスの位相制御のシーケンスの複雑さが、分子の力学的挙動の制御しにくさを特徴付けると考えれば、二つの課題は同一の視点から考察できる。たとえばこのようにして、統計力学の基礎に対して、新たな視点を導入することが、今後の課題である。

第三に、量子系における統計性の起源を問うことである。すぐ前の段落で、反応制御の問題と関連させて議論したように、量子系における統計性の起源の問題は、新しい概念の導入が最も要請される課題である。何故なら、従来の議論はすべて、無限自由度の存在を必要とし、反応過程で時々刻々生じている現象を解析するには使えないからである。

この問題は、量子系において統計力学の成立を可能とする性質は何か、という問いにつながる。量子系では、干渉効果が古典カオスの持つ指数的な不安定性を抑圧する。この効果の存在が、量子系におけるカオスの不在を示すと考えられているが、他方で、量子系における統計力学の成立にとって、指数的な不安定性は必要ないのではないかと考えることもできる。この時、量子系においては、カオスの定義として、指数的な不安定性の存在とは異なるものを用いた方が良い可能性もある。このような可能性も含めて、決定論的な力学が内在的に持つ統計性に関して、新たな観点が必要である。

第四に、上述した「部分と全体」の自律的な境界の生成崩壊（＝不二性）、熱の動力的特徴づけ、古典・量子系の統計性の起源の問いをすべて包含する問題として、「なぜ絶えず熱的に揺らいでいる状況下で、非常に高い確率で機能が発現するのか」という生物・生体系の機能の起源は何かという問いがある。すなわち、生物・生体系における極めて顕著な効率の良い反応特異性を理解する為には、「確率的な遭遇/熱的な反応」という概念を越えて、如何に分子が相手分子を選択的に「認識」し、如何に分子マイクロ情報を「熱的に揺らいでいる環境」のなかで保持・伝達し、マクロな機能を構築しているのかを理解する必要がある。その様相は「反応する系」とそれ以外の環境が予め規定された不変なものではなく、(部分的に)その境界を自律的に生成する柔軟な機構を

分子レベルの階層に於いて内在しているものと推測される。従来、蛋白質の揺らぎは液体のダイナミクスと同様に「拡散的運動」として捉えられているが、殆どどの蛋白質は動的に揺らぐ環境のもとで機能（＝反応の特異性・選択性）を発現し、そこには単純な確率過程として理解できない力学的な仕組みが包含されているはずである。すなわち、こういった機能発現の起源を理解するためには、上記の第一、第二、第三の問いを究め、従来の統計力学、少数自由度カオスを越えた新しい概念・解析手法を創出する必要がある。

3 研究会の中で目指したもの

以上に述べたのは、今後も含めた研究会の展開の中で、世話人が参加者と議論していきたいと考えている課題であり、そのすべてを今回議論したわけでもなければ、参加者と共有したわけでもない。今回の研究会の中で、世話人が目指した最も重要な事は、分野を越えた交流を促進すること、特にそれを、反応動力学と非線型物理の間で行う事である。この点に関しては、今回の研究会は、多少なりとも貢献できたのではないかと思う。各講演者の方々にも、昼休みも小休止も一切ない二日に渡るハードスケジュールに喜んで付き合ってもらい、非常に活発に建設的な議論を行うことができたのは世話人としてうれしい限りである。もちろん、このような交流は、いまだ不十分であり、今後さらに推進していくべきだと世話人は考える。そのために、数学、生物、医学といった異分野境界領域の研究者との接点を更に検討しながら、この研究会を今後も企画していきたい¹。

4 謝辞

本研究会は、科研費特定領域研究 (A) 「物質設計と反応制御の分子物理化学」(領域代表 平尾公彦東大工学部教授) から財政援助をいただいた。また開催にあたって、見目正克教授(奈良女子大学理学部)、および奈良女子大学理学部物理科学科複雑系研究室の皆さんにお世話になった。ここに感謝したい。

世話人 神戸大学 理学部 小松崎 民樹²
奈良女子大学 理学部 戸田 幹人³

5 プログラム

11月13日 午後12:30より

講演者 所属 タイトル

~~~~~

座長 小松崎民樹 (神戸大理)

<sup>1</sup> 世話人自身の原稿に関しては、物性研究の文献 [1, 2] の総説を参照して頂きたい。

<sup>2</sup> E-mail: tamiki@kobe-u.ac.jp

<sup>3</sup> E-mail: toda@ki-rin.phys.nara-wu.ac.jp

~~~~~

戸田幹人 (奈良女子大理) 化学反応の動力学とカオス

Ana Proykova (ソフィア大物理) Dynamics of Temperature Driven Phase Transitions

柳尾朋洋 (東大院総合文化) クラスタ構造転移における集団運動とカオス

~~~~~

座長 小西哲郎 (名大理 R 研)

~~~~~

山口 義幸 (京大院情報) ハミルトン系のリアプノフ解析

茶碗谷 毅 (阪大院理) ヘテロクリニック軌道のネットワーク構造と関連するアトラクター

小松崎民樹 (神戸大理) 化学反応の揺らぎのなかの「決定性」について最近考えていること

11月14日 午前9:00より

~~~~~

座長 高見利也 (分子研)

~~~~~

伊藤正勝 (分子研) 非平衡条件下での化学反応と非加法的統計力学

清水寧 (基礎化研) 表面とバルクの間としての原子マイクロクラスタのダイナミクス

小山博子 (名大理 CG 研) 1次元自己重力系におけるべき相関構造の自発形成

淵上壮太郎 (東大院総合文化) 古典力学から見た分子の非断熱過程

午後1:30より

~~~~~

座長 戸田幹人 (奈良女子大理)

~~~~~

水谷泰久 (分子研) タンパク質の動きについて最近考えていること

松本正和 (名大理) 「水」の運動について最近考えていること

時田恵一郎 (阪大サイバーメディアセンター) 蛋白質のデザインおよび進化: 生命と物質の間のボトルネックを抜ける

柴田達夫 (京大数理解析) Collective Chaos

参考文献

- [1] 戸田幹人「化学反応の動力学とカオス」物性研究,9月号(2000)597-643.
- [2] 小松崎民樹「化学反応の「揺らぐ」世界における力学的決定性- 70年来の「非再交差仮説」の解決-」物性研究,4月号(2001)1-44.