

「揺らぐ」世界における力学的決定性

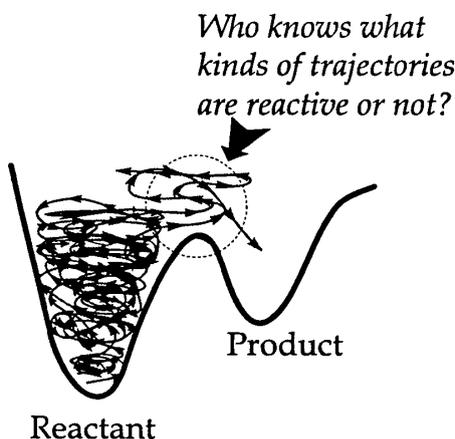
— 化学反応系はなぜ活性化障壁を越えるのか —

神戸大学 理学部 小松崎 民樹¹

1 序：今何が問われているか [1, 2, 3]

1.1 局所平衡、非再交差概念の再考

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、蛋白質の折れ畳みなども広い意味で化学反応と云える。化学反応理論[4]は「大域的なエネルギー超曲面が与えられているものとした場合に」系が如何に速く、ある安定状態から別の安定状態へ移行するかを問うものである。EyringならびにWignerに始まる遷移状態理論(1935年,1938年)、ミクロカノニカルな遷移状態理論に当たるRice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)理論(1928年,1952年)、Keckによる変分的遷移状態理論(1967年)および(一般化)Langevin方程式に依拠するKramers-Grote-Hynes(KGH)理論(1940年,1980年)は、化学反応のダイナミックスの研究において、これまで中心的な役割を果たしてきた。遷移状態とは系が反応する際に反応系から生成系へ至る過程において少なくとも一回通過しなければならない



「反応系と生成系とを分割する」相空間における“超曲面(これを反応分割面と呼ぶ)”を意味し²、遷移状態概念の導入は複雑な化学反応の速さを「系が如何に反応系から遷移状態へ到達するのか」という大域的性質(～遷移状態における状態密度分布)と「如何に遷移状態を通過するのか」という反応ボトルネック近傍の局所的性質(～再交差の有無、通過の速度)という2つの視点から論じることが可能にした。いずれの理論も系は与えられたエネルギーの下、「遷移状態」を探し当てるまでに、許される相空間を“エルゴード的”に経巡る‘局所平衡仮説’を基本的な出発点としている。また、ボトルネック近傍の局所的な動力学に関しては、遷移状態理論は(その改良版も含めて)一旦、遷移状態を通過した系は再びその遷移状態へ戻ることはない

(=非再交差仮定)、KGH理論は再交差は系が反応座標方向に沿って進行することを阻害する“微視レベルでの摩擦(分子摩擦と仮に呼ぶことにする)”として働く、という描像に基づいている。しかしながら、「局所平衡が成り立つ力学条件とは何か?どのような場合に局所平衡の仮定が壊れるのか?」、「再交差挙動を与えない超曲面を多次元の相空間ないしは配位空間上に一義的に定義できるのか」という根幹の問いは未解決のままである。また、「(勝手に想

¹ E-mail: tamiki@kobe-u.ac.jp

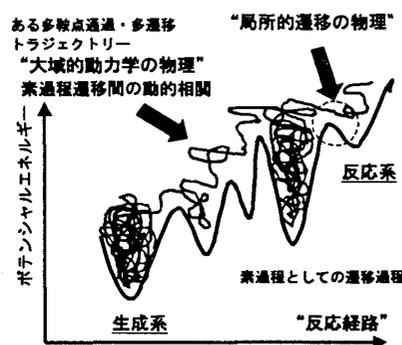
² 慣例的には鞍点でのヘシアン行列 $\frac{\partial^2 V(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}$ ($V(\mathbf{q})$, q_i はポテンシャルエネルギーと座標)の固有値のうち、負の固有値を伴う固有ベクトルを零とする配位空間上の多次元面ないしは単に鞍点近傍の領域を指す場合が多い。

定した)ある反応座標に沿った軌道が再交差する場合に、その遷移ダイナミクスは分子摩擦として捉えることが真に妥当なのか?」ということも決して自明ではない。

この10年間、レーザー実験技術の目覚ましい進展により、遷移状態領域の直接観測が実験的に可能になり、従来の統計論的アプローチによる化学反応理論を抜本的に見直す必要性が問われ始めた:活性化障壁よりもわずかに高いエネルギー領域に渡って、近似的な運動の恒量を伴う遷移(すなわち、規則的な遷移)が存在することが発見された[9, 10]。一方、化学反応理論の周辺では、Berryら[11]により希ガス原子クラスターなどの少数多体系においても“擬相転移”現象が観測され、その相転移点領域では他の“温度”領域と比較してはるかに弱いカオスを呈していること;また、大峰ら[12]による水の分子動力学研究から「ポテンシャルエネルギー極小構造付近の運動は非常に chaotic であるのに対し、エネルギー極小構造間の間を渡り歩く遷移は間欠的に生じ、協同的な分子集団運動を伴う」ことが次第に解明されてきた。化学反応理論において、「系」とは、通常、化学反応を起こす分子群そのものを指すのではなく、「反応に直接携わる自由度とその自由度と強く結合している(“熱”として切り離すことが困難な)自由度から構成される要素」を指す。殆どの化学反応理論において、反応自由度(=反応座標)はポテンシャルエネルギー超曲面の幾何学的情報のみから導かれ、運動量にはあらわに依存しないものと仮定されており、前述の一般化 Langevin 方程式に基づく KGH 理論もこうした座標空間情報だけを含んだ反応座標を取り扱っている。しかしながら、こうした近年の実験、理論研究の成果は「なにを反応に直接携わる自由度、反応自由度、として捉えるべきなのか?」という根幹を真剣に問う必要性を唱えている。

1.2 多遷移・多チャンネルな化学反応ダイナミクス

負の曲率のモードが1つある、第一ランクの鞍点のポテンシャルエネルギーよりも系の全エネルギーが遥かに大きくなると、系はより広いポテンシャルエネルギー曲面の地形・形態を見渡せるようになる。この場合、(負の曲率を持つモードの数が1以上の)より高いランクの鞍点も経巡る可能性が生じ、ひとつの平衡状態から別の平衡状態へ転移する過程は必ずしも両者を繋ぐ通常の峠を通らずに、複数の方向への分岐を伴う(多次元ポテンシャルエネルギー面固有の)“峠”を経由することも充分考えうる。系を構成するすべての自由度の数だけ分岐の方向がある場合がこの多次元面の“山頂”と見做すことができる。また、通常



の峠を交差する場合に限っても高エネルギーの条件下では、遷移状態領域の局所的な相空間体積が膨張するため、「部分」エルゴード性が成り立つ前に系は遷移してしまい、更には、次のベイスン領域に充分留まることなく、また別の峠を次々と越えてゆく多遷移現象が誘起されるであろう。このように、高エネルギー下の化学反応は、一般に、多遷移・多チャンネルな「動学的」な過程であって、従来の「統計的」反応理論の範疇を越えている。このような反応は(有限多体系の)“相転移”や蛋白質の折れ畳みダイナミクスに普遍的に内在しており、そこでは始状態と終状態を二分する反応分割面、すなわち、(単純な意味での)遷移状態概念そのものが問われることになる。また、多遷移現象は「反応の自由度とそれ以外」という描像が時間に対して一般には不変ではなくなるため、反応論の文脈における「部分と全体」および「階層性」の境界の自律的な生成・崩壊の問題も包含している。

2 なぜ系は活性化障壁を越え得るのか

2.1 基準座標と正準変換摂動理論

「ある原子団がどのような（基準）振動数を一般に付随するのか」、更には「ある化学反応を促進・制御するうえでどのモードを励起するのが一番効率的か（すなわち、モード選択性の問題）」などを理解する上で基準座標は化学において非常に重要な概念のひとつである。我々が用いる正準変換摂動理論（canonical perturbation theory, CPT）は、端的に言えば、通常の基準座標概念が成立しないような高いエネルギー領域においても配位空間から運動量も含む相空間へ舞台を変えることによって「基準座標」の概念をできるだけ保持するように、ポテンシャルの非線形項を取り込みながら正準変換を実行し新しい座標系へ変換するものである。すなわち、ヘシアン行列を対角化して得られる固有ベクトルおよびその共役な運動量を $\{q_j, p_j\}$ とする停留点近傍の任意の非線形ハミルトニアン H

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon^n H_n = \frac{1}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) + \epsilon \sum_{j,k,l} C_{jkl} q_j q_k q_l + \epsilon^2 \sum_{j,k,l,m} C_{jklm} q_j q_k q_l q_m + \dots \quad (1)$$

に対して次式を満足するような新しい正準変数を導出する。

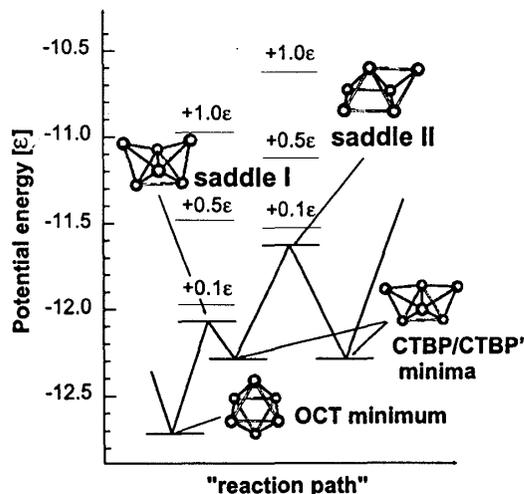
$$\frac{d^2 \bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{dt^2} + \bar{\omega}_k^2 \bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0, \quad \bar{p}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\omega_k}{\bar{\omega}_k} \frac{d\bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{dt} \quad (2)$$

ここで $\bar{\omega}_k$ は正準変換後の \bar{q}_k に付随する振動数であり一般に (\mathbf{p}, \mathbf{q}) の関数であるが、作用 $\frac{1}{2\pi} \oint \bar{p}_k d\bar{q}_k (= \bar{J}_k)$ がすべて保存する場合に一定の値をとる。換言すれば、できるだけ \bar{J} が保存するように正準変換を繰り返す方法といえる。上式は \bar{J}_k および $\bar{\omega}_k$ が一定と近似できる領域において、元の座標系 (\mathbf{p}, \mathbf{q}) において複雑に振る舞う（ように見える）運動は、皆、独立な（相空間上の）“基準振動” から構成されるものと解釈できることを意味している。この新しい相空間上の“基準座標”は従来の基準座標が成り立たないエネルギー領域においても成立するが、現実の多次元化学反応系に対しては、少なくとも活性化障壁ほどエネルギーが高くなると、この“基準座標”描像も通常破綻する（局所平衡仮定が一般に支持される力学的根拠）。その理由は摂動計算を破綻させる（準）共鳴条件が密に分布しているためである。（正準変換摂動理論の具体的な計算方法に関しては、総説 [5] を参照していただきたい。）

2.2 鞍部領域における、カオスに埋もれた規則的経路

我々は CPT を鞍部領域に対し展開し、「系に依らず普遍的に」遷移状態領域には運動の規則性（ $\sim(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ の座標分離の程度）に関して階層構造が存在すること、殆んど非反応性座標は互いに結合し強いカオスを呈するのに対し、相空間上の反応座標 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ は有意な距離に渡って他のモードから独立であるエネルギー領域が比較的高いエネルギー領域に渡って存在し得ること、従って、“ランダム”に揺らぐ運動に埋もれた規則的な遷移を与える「反応座標 $\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 」に基づく位相空間遷移状態理論が導出できること、を Ar_6 (Lennard-Jones potential) の構造転移を用いて具体的に示した [5]。 Ar_6 は時定数が大きく異なる特定のモードがなく、容易に（準）共鳴条件を満たす強いカオスが遷移状態近傍に出現し、局所リヤプノフ解析では遷移の規則性が見い出せなかった系である [11]。研究成果の一部を概説しよう。このクラスターは 2 種類の極小エネルギー構造を有し、最安定構造 ($E = -12.712\epsilon$) は正八面体 (octahedral) 配位 (OCT) で、次安定構造 ($E = -12.303\epsilon$) は 5 原子が三角の隣り合った 2 つのピラミッドを形成し、6 番目の原子がそのうちの一つの面を覆う capped trigonal bipyramid 配位 (CTBP) を形成し

ている。更に、異なる2つ（負曲率モードをひとつ有する第一ランクの）鞍点を有し、最も低い saddle I ($E = -12.079\epsilon$) は OCT と CTBP を、より高エネルギーの saddle II ($E = -11.630\epsilon$) は CTBP に関する2つの置換 (permutational) 異性体を繋いでいる。我々は 10,000 本の 'well-saddle-well' トrajekトリーを、各鞍点エネルギーを基準とする $E = 0.1, 0.5$, および 1.0ϵ のもと、各鞍点に対して求め異性化反応の遷移ダイナミクスの規則性を詳細に調べた³。本解説を通じて、 $(\mathbf{p}, \mathbf{q}) / (\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ 空間における反応座標を q_1 / \bar{q}_1 , および非反応性座標を $q_2, q_3, \dots, q_{12} / \bar{q}_2, \bar{q}_3, \dots, \bar{q}_{12}$ と表記する。ここで、番号付けは $\omega_2 \leq \omega_3 \leq \dots \leq \omega_{12} / \bar{\omega}_2 \leq \bar{\omega}_3 \leq \dots \leq \bar{\omega}_{12}$ とした。



$E=0.05$ および 0.5ϵ において saddle I を交差した軌道を 0~2 次の $\bar{q}_j(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と $\bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ から成る 2 次元面に映してみよう。ここで、0 次の座標系 $(\bar{\mathbf{p}}^{0th}, \bar{\mathbf{q}}^{0th})$ は元の (\mathbf{p}, \mathbf{q}) 系に対応し、以下の図 1,2 は各軌道をそれぞれの次数 i の $(\bar{q}_3^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_8^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ 平面に投影したものを重ね描きした図であることを注意してほしい。まず最初に、非反応性自由度のなかから $\bar{q}_3^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と $\bar{q}_8^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$

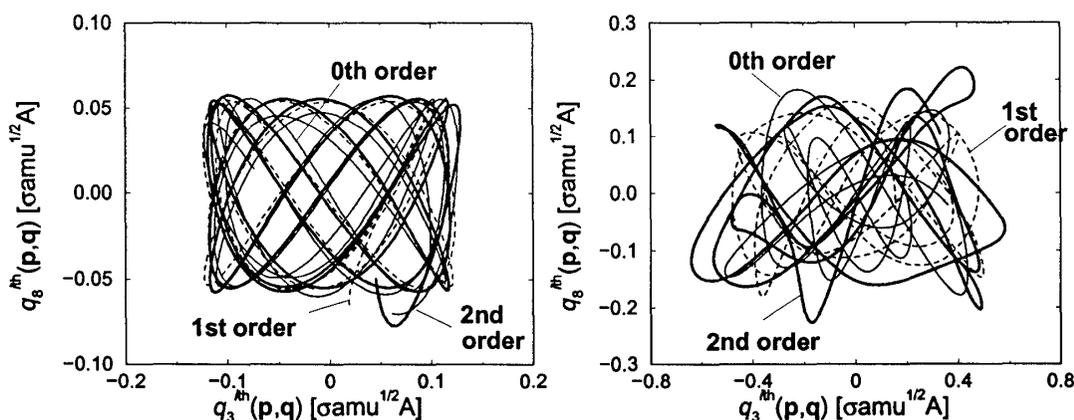


図 1: $(\bar{q}_3^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_8^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ から眺める (saddle I)。右: $E = 0.05\epsilon$ 、左: $E = 0.5\epsilon$

を選んで、その 2 次元平面に投影してみよう。図 1 (右) は $E = 0.05\epsilon$ における「ひとつの」軌道を各 $(\bar{q}_3^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_8^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ 平面に投影したものである。活性化障壁よりも僅かに高い 0.05ϵ では、すべての振動次数において近似的な Lissajous 図形が観測される。このことは、この 2 つの非反応性の自由度は近似的に分離しており「少なくともこの 2 自由度に関する」運動は単純な調和振動子の重ね合わせとして近似できることを示唆している。全エネルギーが活性化障壁から更に 10 倍増加した場合はどうであろうか? このエネルギー領域では近似的な作用不変量は消失し、非反応性モード空間上の運動は規則的なものから完全にカオス的なものに移行しているのが分かる (図 1 (左))。活性化障壁よりもエネルギーが高く、遷移が殆んどすべての自由度に渡ってカオスである場合は再交差挙動が極めて顕著に現れる。 0.5ϵ におけるカオス軌道を $(\bar{q}_1^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_4^{ith}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ 平面に投影した図 2 に示されるように、座標空間上に定義

³ 両鞍点領域における基準モード間の 3 体および 4 体結合の総数は saddle I で 106 および 365、saddle II で 189 および 674 である

された「峠 (= $S(q_1 = 0)$)」を何度か縦断したのち“やっと”反応した軌道は、高次の「峠 (= $S(\bar{q}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$)」に対しては唯一、一度だけ横切って生成系へと至っている。これは、非反応性モードに対する基準振動数は、複素振動数空間上における虚軸に直交な実軸に帰属されるため、反応性モードがひとつ含まれる場合は如何なるモードの組み合わせを考えたも(準)共鳴条件は満たされないことに起因する:

$$\left| \sum_{k=1}^M \dagger n_k \omega_k \right| \geq |\omega_1| > \mathcal{O}(\epsilon^n) \quad (3)$$

ここで、 Σ^\dagger は双曲型モードを必ずひとつ含めた ($n_1 \neq 0$)、任意の整数 n_k に対する任意の組み合わせを意味する。このように、高エネルギーな高次元カオス領域であっても、遷移状態に至る運動と遷移状態を離れる運動のあいだの動的相関は(少なくとも遷移状態領域において)顕著に存在する。また、相空間上に定義される反応座標 \bar{q}_1 は強いカオスを呈する非反応性座標から分離され、反応は \bar{q}_1 に沿って弾道的に進行するため、殆どの再交差挙動は観測者の視点に依り、再交差仮説は観測者の視点を相空間に移すことによって“仮説”ではなくなることになる。

これらの結果は、Wigginsら [13] が指摘するように、鞍部点領域においてハミルトニアン $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ を

$$\bar{H}(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}}) = \bar{H}_0(\bar{\mathbf{J}}) + \sum_{n=1} \epsilon^n \bar{H}_n(\bar{\mathbf{J}}_1, \bar{\xi}_B), \quad (4)$$

に変換する正準変換が普遍的に存在することを示唆している。ここで、 H_0 は作用だけで表される無摂動ハミルトニアン、 $(\bar{\mathbf{J}}, \bar{\Theta})$ は新しい作用-角変数であり、 $\bar{\xi}_B$ は熱浴自由度 $(\bar{\mathbf{J}}_B, \bar{\Theta}_B)$ を纏めて表している。この鞍部ハミルトニアンに対する相空間上の反応座標は、

$$\ddot{\bar{q}}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \bar{\omega}_1^2 \bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \Gamma, \quad \bar{p}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\omega_1}{\bar{\omega}_1} \dot{\bar{q}}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (5)$$

に従うことが容易に導かれる [5]。ここで、

$$\Gamma = \frac{\dot{\omega}_1}{\bar{\omega}_1} \bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \quad \bar{\omega}_1 = \bar{\omega}_1(\bar{\mathbf{J}}_1, \bar{\xi}_B) = \frac{\partial \bar{H}(\bar{\mathbf{J}}_1, \bar{\xi}_B)}{\partial \bar{\mathbf{J}}_1} \quad (6)$$

であり、 \dot{x} および \ddot{x} は x の時間 t に対する 1 階および 2 階微分である。 $\bar{\omega}_1(\bar{\mathbf{J}}_1, \bar{\xi}_B)$ は $\bar{\mathbf{J}}_1$ が時間 t に依らないため、熱浴自由度 $\bar{\xi}_B(t)$ を介してのみ t に依存する。しかしながら、 $\bar{\omega}_1$ における $\bar{\xi}_B$ 依存性は、鞍部領域では $\mathcal{O}(\epsilon^2)$ であり、(虚の振動数 ω_1 を含む) 非発散型の分母 $m \cdot \omega$ が必ず掛るため、 $|\Gamma|$ は一般に小さい(発散が抑制される)。すなわち、高次元カオスを呈するエネルギー領域においても(第一ランクの)鞍点領域を遷移するダイナミクスに対しては、相空間座標系 $(\bar{\mathbf{p}}, \bar{\mathbf{q}})$ の双曲型の反応座標 \bar{q}_1 に沿って、近似的な「解析解」、

$$\bar{q}_1(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)) \simeq \frac{\alpha}{2} e^{|\omega_1|t} + \frac{\beta}{2} e^{-|\omega_1|t}, \quad (7)$$

$$\alpha = \bar{q}_1(t_0) + \frac{\bar{p}_1(t_0)}{|\omega_1|}, \quad \beta = \bar{q}_1(t_0) - \frac{\bar{p}_1(t_0)}{|\omega_1|}. \quad (8)$$

が必ず存在することを意味する。ここで α および β は遷移状態領域での任意の時間 t_0 における $\bar{q}_1(\mathbf{p}(t_0), \mathbf{q}(t_0))$ および $\bar{p}_1(\mathbf{p}(t_0), \mathbf{q}(t_0))$ から評価される定数である(個々の軌道に依って異なるが)。この式は殆んどすべての自由度が

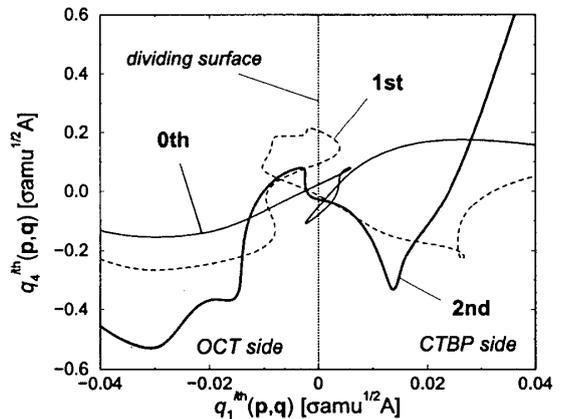


図 2: $(\bar{q}_1^{th}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \bar{q}_4^{th}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ から眺める。 $E = 0.5\epsilon$, saddle I

カオス的であっても反応の「終状態」(もしくは「始状態」)はア prioriに決まっていることを示唆する。例えば、 $S(q_1 = 0)$ を時間 t_0 に出発した軌道は $\alpha > 0$ ならば、最終的に時間が充分経過した暁には $\bar{q}_1 > 0$ で表される終状態に、「出発した時点で」決まっているのである！また、時間を反転させれば、時間 t_0 に $S(q_1 = 0)$ に居る軌道が元々反応系もしくは生成系のどちらの安定構造から登ってきたか、も β を通して“その時点”の相空間情報“のみ”で判定することができるのである！[14]

反応系 → 生成系方向への遷移に関する動的選択則：

$$\text{“もし } \bar{q}_1(t_0) > -\frac{\bar{p}_1(t_0)}{|\omega_1|} \left(\bar{q}_1(t_0) < -\frac{\bar{p}_1(t_0)}{|\omega_1|} \right) \text{ならば、系は生成系へ至る (反応系へ戻る)”}$$

(9)

この選択則は、(再交差の有無に関わらず) 反応しない系は相空間上の反応座標に対する(入射)運動量 $\bar{p}_1(t_0)$ が相空間上の「真」の峠を越えるのに十分ではなかった系であり、換言すれば、十分な(入射)運動量 $\bar{p}_1(t_0)$ を用意して遷移状態領域に入ってくる系は「必ず」反応することを主張する。鞍部領域における階層的規則性。— 鞍部領域には交差ダイナミクスの規則性に関する階層エネルギー構造が普遍的に存在することがこれまでの結果から示唆される：1) 擬規則領域 (活性化エネルギーよりもわずかに高いエネルギー領域) ほとんどすべての作用が鞍点近傍において局所的に保存し、ポテンシャル井戸付近の運動はカオス的であるのに対し、遷移過程は非常に規則的である。この領域は極小エネルギー構造から僅かに高いエネルギー領域にも同様に存在する。2) 中間カオス領域 エネルギーを更に高くすると、ポテンシャルエネルギー面の非線形性を系が強く感じるため、ほとんどすべての作用はもはや保存しなくなり、遷移過程はほとんどカオス的になる。しかしながら、少なくとも相空間上の反応座標に沿った運動に対する虚の作用は保存する。そのため、擬規則領域から中間カオス領域への比較的広いエネルギー領域に渡って、その反応自由度は他の非反応性自由度から分離され、再交差運動を与えない反応分割面が相空間から抽出でき、その反応座標に共役な運動量がある“しきい値”以上をもつすべてのトラジェクトリは反応系から遷移状態を越えて生成系へと辿る。3) 完全に発達したカオス領域 更にエネルギーが高くなると、擬保存する領域が“遷移に要する距離(範囲)”に比べてはるかに小さくなるため、反応系から生成系への遷移は本質的に熱的過程に移行する。この領域では運動量空間の情報は反応経路を記述するうえで重要でなくなり、再交差運動を与えない反応経路/反応分割面を厳密に定義することは困難になる。この理論は比較的広範囲なエネルギー領域に渡って、1930年代より未解決であった化学反応理論

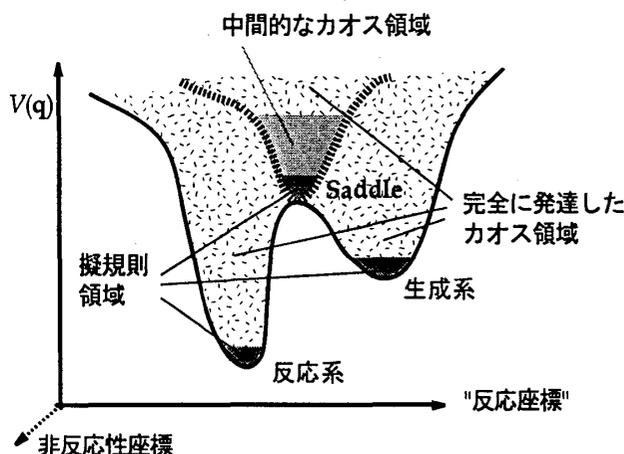


図 3: 遷移状態領域における階層的規則構造

における“再交差仮説”は、観測者の視点を相空間に移すことによって“仮説”ではなくなる(すなわち、殆どの再交差挙動は観測者の視点に依ること)、また、遷移はカオスのなかに潜む規則的経路を辿っているため、「もの状態が変わる」ことの“決定性”、すなわち、「再交差」に対する反応進行を阻害する“分子摩擦”と見做す単純描像を問い直す必要性を提言している。

鞍部領域における長寿命滞在：新しいボトルネック。— 多くの化学反応理論⁴では、反応の律速を決めるボトルネックは鞍部領域を生成系へ抜けてゆく交差に対応し、そのダイナミクスは、弾道的（再交差が一切生じない遷移状態理論）もしくは拡散的（ランジュバンのな再交差が生じる KGH 理論）なもののいずれかであると想定されてきた。これまで見てきたように、エネルギーが増大するにつれ、

擬規則領域 → 中間カオス領域 → 完全に発達したカオス領域

の順で、鞍部領域における交差ダイナミクスが「質的に」変化すると予想できるが、交差は弾道的なもの（擬規則、中間カオス領域）から拡散的なもの（完全に発達したカオス領域）へと単調に転移するのだろうか？

$E = 0.1, 0.5, 1.0\epsilon$ における 10,000 本の交差軌道 (Saddle I) に沿って作用の擬保存性を解析し、作用が擬保存する軌道のセグメントの束を抽出して、それを相平面 $\bar{p}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \bar{q}_k(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ へ投影し、規則領域が相平面上にどのように分布しているかを調べた [16]。図 4 は、 $E = 0.1\epsilon$ での非反応性モードの作用 $\bar{J}_2^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および $E = 0.1, 0.5, 1.0\epsilon$ での反応性モードの作用 $\bar{J}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ が、ある一定時間以上、擬保存した⁵ 際の相平面 $\bar{p}_2^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \bar{q}_2^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ および $\bar{p}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \bar{q}_1^{2nd}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ への投影分布である。活性化障壁よりも僅かに高いエネルギー領域では、非反応性モードにおいても顕著な作用擬保存（周期的規則運動）が認められ、相平面上に楕円的に分布しているが、このような規則領域は 0.5ϵ 以上では完全に消失する。一方、反応性モードは一次元振り子の不安定固定点近傍の相空間構造に類似した分布を示し、エネルギーが増大するに従って、作用が擬保存する領域は縮小するが、 $E = 0.5\epsilon$ にあっても、非反応性モードに比べて顕著な作用擬保存（弾道的規則運動）が観測される。

ここで、注目すべき点は、より大きな（平均）通過速度をもつ高エネルギーな状況下にも関わらず、エネルギーが増大すると (0.1ϵ では見られなかった) $\bar{p}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \cong \bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \cong 0$ 原点付近に長く擬保存する $\bar{J}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の領域が出現・顕在化することである。作用 $\bar{J}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と振動数 $\bar{\omega}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ が（少なくとも局所的に）保存するならば、その保存領域では、2次元平面上的相空間の流れは 1次元の可積分振り子に対応し、原点近傍にピークが現れることはあり得ない。すなわち、 $\bar{J}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 擬保存の領域が $\bar{p}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \cong \bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \cong 0$ 付近に顕在化すると

いうことは、系がボトルネックをゆっくり通過 ($\bar{p}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \cong 0$) するにつれて、振動数 $\bar{\omega}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の擬保存が崩壊し、相空間上の反応自由度と非反応自由度空間のあいだに結合が生成すること；しかしながら、その結合はエネルギー増大とともに緩やかに大きくなる⁶ ため、新たなボトルネックを形成し、系を非反応自由度空間に長時間捕獲する現象を

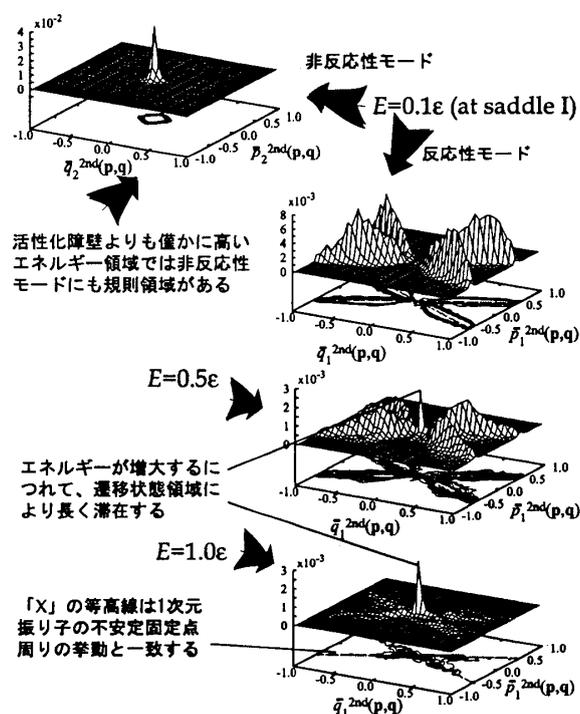


図 4: 相空間上の規則領域：鞍部領域における長寿命滞在

⁴ 唯一、Kramers 理論の低摩擦極限の表式 [15] がエネルギーを供給する媒質と系の相互作用が非常に小さい場合を取り扱っていて、系内部の作用空間（相互作用のない零次では作用は保存する）上での拡散を反応の律速段階と考えている。

⁵ 変動幅 ΔJ が $0 \leq \Delta J \leq 0.05$ で、かつ τ が 0.5 以上持続する条件を与えてみた。

⁶ 非線形共鳴による結合ではないことに注意。

誘発すること、を示唆している。このように、中間カオス領域から完全に発達したカオス領域へ至る途上の、あるエネルギー域において普遍的に、弾道的でも完全に拡散的でもない、長寿命の捕獲を伴う遷移メカニズムが存在することが推測される⁷。

2.3 残された未解決問題、「局所平衡」

反応系の安定停留点から遷移状態領域の不安定停留点を繋ぐ反応経路の途上で必ずポテンシャルエネルギーの2階微分が零になる変曲点を經由することになり、この領域では調和振動子を零次に仮定するCPTの前提そのものが壊れる。遷移の決定論的特性は一旦“その領域”に侵入した場合は確かに保持されるが、侵入「前」および通過「後」のダイナミクスはまだ手付かずである。現在考えている方法は、反応分割面 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ から反応系へ時間反転の分子動力学計算を行い、「必ず反応系から生成系へ至る軌道」が反応開始前にどのような反応系の相構造を捕えていたかを調べることである。高次元カオスと化学反応の動力学の研究は1980年台後半から米国を中心に精力的に行われていたが(例えば、Gray-Davisの separatrix 理論[17])、2次元系に限定されており、3次元系以上への拡張は本質的な困難を伴うため、一部の研究者を除いて[18, 19]、頓挫していた。我々の研究は鞍部領域の局所から大域へ繋ぐ separatrix 理論を多次元に拡張する上で、大きな手掛かりを与えており、現在、我々の研究に端を発し、戸田、Rice、Berry、Wiggins、Uzerらが研究に着手している。 $S(\bar{q}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 0)$ 面上、反応方向に大きい運動量 $\bar{p}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ を持っている軌道の時間反転ダイナミクスは、反応を速く進行させるために反応開始時にどのような初期状態を設定すれば良いかを探る絶好の手段であり、アприオリな局所平衡近似を越えて、相空間の大域構造に基礎を置く化学反応動力学論は、溶媒を分子摩擦と捉える描像、更には通常モード選択性の概念を越えて、新しい反応制御を創出する可能性を多に秘めている。

3 反応論の新しいパラダイム：多谷遷移のダイナミクス—動的相関、異常拡散

従来の反応理論は単一の(ランク1の)サドルを交差する過程を対象にしているが、これは、反応の進行を記述する自由度が感じるエネルギー障壁が、例えば $k_B T$ に比べて有意に大きく、かつ反応に直接携わらないそれ以外の自由度はエネルギー障壁を感じないか感じるとしても $k_B T$ 程度である系、ないしは、隷属化原理が成立する(反応の自由度とそれ以外の自由度の間に時間スケールの分離が存在する)系では、妥当な描像であると予想される⁸が、(局所平衡が各ベイスン間遷移において常に成り立つ特殊な場合を除いて)同程度の複数のエネルギー障壁を越えるダイナミクスにおいては一般に破綻する。すなわち、“多谷性”ならびに“動的相関”を問う必要が生じる。また、高エネルギー下における化学反応は、一般にランクが1以上の高ランクなサドルの効果が無視できなくなってくるため、遷移状態概念そのものを問い直す必要が生じる。このような未開拓問題に関する近年の幾つかの試み(Nayakら、志田、世古・高塚)に関しては、総説[2]に紹介したのでそちらを参照して頂きたい。本稿では、これらの多谷性および動的相関の問題が内在する(であろう)蛋白質の折れ畳みダイナミクスに対する最近の我々の研究[23]を一部紹介する。

目指しているところ.— 蛋白質の折れ畳み問題、すなわち、“なぜ天文学的な数の安定状態のなかから効率良く折れ畳み、一義的に天然構造へ辿り得るのか。また、どのようなアミノ酸配列を持った蛋白質が一義的に折れ畳み易いの

⁷ 実際、異常に長く遷移状態に滞在する反応系が最近報告(J. Chem. Phys. 115 7907(2001))されており、なんらかの関係があるかもしれない。

⁸ 統計性の問題や反応座標の定義の問題は別として。

か”、は生物のみならず、物理、化学、複雑系の観点からも非常に挑戦的な問いである [20]。現在、折れ畳みのエネルギー地形が天然構造へエネルギー的バイアスが掛かった“ファネル（漏斗）型”構造を取っているためであるという解釈がなされている。また、折れ畳みの「ダイナミクス」に対しては、現在、異なるベイスン間遷移の間には動的相関が一切ないマルコフ近似に基づく研究が欧米を中心に行われている。しかしながら、水中における酸化チトクローム c の折れ畳みダイナミクスに観測された異常拡散 [21] は、折れ畳みに重要な自由度に関しては、Plotkin と Wolynes[22] が議論するような、弾道的な力学的プロセスが内在していることを示唆している。前章で概説してきた通り、ランク 1 のサドルの「前」と「後」を繋ぐダイナミクスの間には、高エネルギー条件下にあっても、動的相関が顕著に存在することが原理的に証明される。しかしながら、それらがどのように保持し得るか、また、高いランクのサドルがどのようにダイナミクスに影響を及ぼすかは全く未知であり、新たな理論的枠組みの必要性が認識され始めた段階に過ぎない。そこで、我々は、動的相関が発生するための相空間構造に関する基礎研究など⁹ に着手する一方で、凸凹なエネルギー地形上の多鞍部点の通過を伴い、かつ様々な時間スケールに渡る自由度が混在する蛋白質フォールディングの多次元なダイナミクスから重要な（力学的）自由度を抽出する手法の探索、および熱浴に浸されながら coherence を持つ遅い動力学の特徴付けおよびそのメカニズムを「解析」するための手法を開発する。

例えば、アミノ酸配列の異なる、効率良く“すばやく”折れ畳む蛋白質（good folder）とそうではない人工蛋白質（bad folder）の間にはエネルギー地形（Landscape）の違いのほかに単純な確率過程では記述できない動力学特性の違いが存在し、それが折れ畳みの“効率の良さ”を決定しているかもしれない。ここではアミノ酸配列の違いによる good folder と bad folder の折れ畳み易さの違いを、折れ畳みに重要なモードの次元性（高次元であればあるほど、運動は確率的な運動に近づく）、またその次元性の場所依存性の観点から解明したい。例えば、「解けた状態から巻き始める最初の時間領域では高次元であるが（すなわち、“確率的”な拡散運動）、「ボトルネック」近傍では good folder であるほどその「隠れた力学構造」は低次元に移行するなどの階層的なメカニズムが存在しているか」、「周囲の水は折れ畳みの進行を単に摩擦として阻害するのではなく、その協奏的ダイナミクスは折れ畳みを促進することもあり得るのではないか」などの問いに対する解答を与えたい。

（取り敢えず）行ったこと、- 時定数が拮抗する自由度が多数カップルして存在している場合なんらかの coherence が存在しても「その座標をどのように切り出すか」に関する一般的な処方箋はない。ここでは統計論の分野で開発された主成分解析（Principal Component Analysis, PCA）を適用することにする。PCA は観測値（本研究では平均構造近傍のアミノ酸残基座標）の分散が最大になるように、観測値（ないしは座標）を線形変換した方向を第一主成分とするものであり、第二、第三主成分になるほど分散が順次小さくなる。具体的には、 β -barrel 型の天然構造を有する 46 個、3 種類のビーズ（bead）から構成される off-lattice モデルに対して Berendsen の等温分子動力学シミュレーションを行い、重要な数十個の主成分で張られる自由度の空間に対して、埋め込み論を適用して、各温度領域に対して、その主成分に沿った運動を記述する規則的（力学）構造を探索し、効率良く“すばやく”折れ畳む蛋白質（good folder）とそうではない人工蛋白質（bad folder）の折れ畳み効率の違いをその規則構造の次元性、場所依存性、階層的なメカニズムの有無とエネルギー Landscape の観点から解析した。その結果、転移温度では他の温度領域に比べて、揺らぎの大きい数十成分の埋め込み次元（運動がランダムであればあるほど、系を構成する全自由度の総数に漸近する）が顕著に小さく、ダイナミクスは重要な自由度に対しては力学的な規則性を保有する傾向にあり、水中における酸化チトクローム c の全原子折れ畳みシミュレーションで観測された「異常拡散」を一部、裏付けする結果（異常にゆっくりした“拡散”は高次元、弾道的な速い“拡散”は低次元な状態空間内でのダイナミクス）を得た。また、

⁹ 戸田氏との共同研究であり、リー変換を鞍部点領域からエネルギー極小構造近傍へ繋ぐ解析方法を構築する。Wiggins からも同様の視点で研究を開始した。

最安定状態へ強くバイアスを与えた、funnel 型のエネルギー地形を保有する蛋白質の場合は、第 1~3 主成分座標を粗視化して眺めると、まさにエネルギーが増大するにつれて、トラスが崩壊するようなダイナミックスを彷彿させるような軌道を描くことが分かる。蛋白質近傍の水分子配向は決してランダムではなく、ある規則的な場を形成していることが最近指摘されている。この場合、折れ畳みダイナミックスは必ずしも（水のなかの蛋白質の）Langevin ダイナミックスという描像が正しくなく、周囲の水が蛋白質の折れ畳み易さ・頑健さを支援している可能性がある。周囲の水を含んだ主成分ダイナミックスと含まないダイナミックスの規則構造の次元性が顕著に異なることが予想される。今後、good folder と bad folder に対する熱浴自由度を陽に考慮にいたれた折れ畳みシミュレーションを行い、水の協奏的ダイナミックスと折れ畳みとの関連性を解析する予定である。埋め込み論の最大の利点は任意の時系列データに関して有効である点であり、1 分子計測技術の進展に伴って、折れ畳みダイナミックスの規則性に関する階層的なメカニズムの実験的検証、「揺らぐ」環境下での「機能」発現に関する動的理解を行う上で、その重要性は増すものと思われる¹⁰。

蛋白質の折れ畳みダイナミックスは松永康佑君との共同研究である。

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 74(2000)597.
- [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 76(2001)1.
- [3] 「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学諸問題 第 1 回 (研究会報告)」物性研究、76(1)(2001)57.
- [4] 化学反応理論に関しては、「化学動力学」Francisco and Hase 著、佐藤 伸訳（東京化学同人,1995）大学院講義 物理化学 近藤保編、小谷正博・幸田清一郎・染田清彦著（東京化学同人,1997）が、ますます纏まっている。カオス力学系と化学反応理論に関しては、良い書籍は和英文とも出版されていないが、総説としては、和文は文献 [1, 2]、英文は文献 [5, 6, 7, 8] などが掲載される予定。
- [5] T. Komatsuzaki and R. S. Berry, “Chemical Reaction Dynamics: Many-Body Chaos and Regularity” Adv. Chem. Phys. (2002) in press.
- [6] M. Toda, “Dynamics of Chemical Reactions and Chaos” Adv. Chem. Phys. (2002) in press.
- [7] T. Uzer, C. Jaffe, J. Palacian, P. Yanguas and S. Wiggins, “The Geometry of Reaction Dynamics” Nonlinearity, submitted for publication.
- [8] S.A. Rice and M. Zhao, “Classical, Semiclassical and Quantum Mechanical Unimolecular Reaction Rate Theory”, Adv. Chem. Phys. (XXXX) prepared for publication.
- [9] R. A. Marcus, Science 256, 1523 (1992).

¹⁰ 同時に、単に次元を解析するだけでなく、メカニズムを抽出するための理論的道具の開発も必要となる。例えば、保存力学系に限って言えば、物理的な意味が不明瞭な遅延座標系は、リー変換により元の座標系の「なに」を見ていることに対応するかを抽出することが原理上可能である。

- [10] E. R. Lovejoy, S. K. Kim and C. B. Moore, *Science* **256**, 1541 (1992); E. R. Lovejoy and C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **98**, 7846 (1993).
- [11] C. Amitrano and R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 729 (1992); *Phys. Rev. E* **47**, 3158 (1993); R. J. Hinde and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **99**, 2942 (1993); R. S. Berry, *Int. J. Quantum. Chem.* **58**, 657 (1996).
- [12] I. Ohmine, *J. Phys. Chem.* **99**(1995)6767; I. Ohmine and S. Saito, *Acc. Chem. Res.* **32**(1999)741.
- [13] S. Wiggins, L. Wiesenfeld, C. Jaffé, and T. Uzer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5478 (2001).
- [14] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *J. Phys. Chem.* submitted for publication.
- [15] H.A. Kramers, *Physica* **7**(1940)284.
- [16] T. Komatsuzaki and R.S. Berry, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **78**(2001)7666; *J. Chem. Phys.* **115**(2001)4105
- [17] M. J. Davis and S.K. Gray, *J. Chem. Phys.* **84**, 5389 (1986).
- [18] R.E. Gillilan and G.S. Ezra, *J. Chem. Phys.* **94**, 2648 (1991).
- [19] M. Toda, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2670 (1995); *Phys. Lett. A* **227**, 232 (1997).
- [20] 蛋白質の折れ畳みの動力的側面の総説としては、M. Karplus, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11 (2000)が挙げられる。
- [21] A.E. Garcia and G. Hummer, *Proteins* **36**, 175 (1999).
- [22] S.S. Plotkin and P.G. Wolynes, *Phys. Rev. Lett.* **80**,5015 (1998).
- [23] 小松崎民樹、松永康佑「生物物理」投稿中。Y. Matsunaga, K.S. Kostov and T. Komatsuzaki, *J. Phys. Chem.* submitted for publication.