

Tsallis 統計と化学反応における非平衡性¹

分子科学研究所、JSPS-RFTF 伊藤 正勝²

(2001 年 11 月 21 日 13:00 - 14:15)

概要

化学反応の様々な特徴は、分子内の統計分布から予想する事ができる。しかし、こうした統計的手法は未だに不完全であり、過渡的に現れる非平衡性を適切に扱う事ができる手法が求められている。我々は一般化された統計集団に基づくモンテカルロ法と分子動力学法により、アセチルラジカルの解離反応を解析してきた。その結果、反応の進行とともに分子内揺らぎの分布は平衡からずれていき、この変化が Tsallis 統計によって特徴付けられる事を見出した。

1 非平衡性と Tsallis 統計

化学反応を理解するために、統計的記述を避けることはできない。一般に分子は力学的に不安定であり、僅かな初期条件の違いが時間とともに急激に増大するため、個別のトラジェクトリーをシミュレーションから求めるだけでは普遍的な特徴を把握することができない。また、溶液内反応、タンパク質が触媒する反応といった、重要な反応は多自由度の中で進行するため、何らかの粗視化が必要となる。そこで、多原子分子の反応を記述するためには、粗視化された分子内揺らぎの統計的分布が用いられる。

しかし、こうした統計的反應理論は未完成でもある。通常の統計的扱いでは、分子内のいかなる揺らぎも速やかに平衡に到達すると仮定しているのに対し、多くの系で分子構造のゆっくりとした揺らぎが存在し、熱平衡化が達成される前に反応が完了してしまう。[4][15] こうした系をゆっくりとした座標を残して粗視化すれば、縮約された配置空間は高い自由エネルギー障壁で区切られることになる。この自由エネルギー曲面上での運動が平衡論による仮定とは異なり、長い時間に渡って相関を保つ事ができるとすれば、一旦揺らいだ分布は反応時間の内には平衡分布に達する事はない。こうした非平衡性によって、反応速度定数は平衡論による予想からずれることとなる。

生体高分子の自由エネルギー曲面では、多数の準安定構造が高い障壁で隔てられ、複雑な多谷構造が形成されているため、構造揺らぎの非平衡性はいっそう顕著なものとなる。非平衡分布の中に保たれている、相関や秩序が、生体高分子の特異な反応選択性や機能と本質的な関係と持っている可能性もある。また、タンパク質のように自由度の多い系では、平衡論に基づくシミュレーションさえ著しく困難となる。なぜなら、複雑な多谷構造の中では、室温程度の平衡分布をサンプルするためのシミュレーション時間はアミノ酸残基の数とともに長くなっていき、莫大な計算機資源が必要となるからである。この計算科学上の難問は、拡張された統計集団によって克服できる事が示されてきており、[11][12][13] ここでもまた、統計性を一般化することが求められている。

このように、非平衡分布を適切に特徴付ける事が、反応速度論に留まらず、生体高分子の様々なシミュレーション手法や分子機能の理解を改善すると期待できる。そこで、我々は Tsallis 統計 [1] に着目した。この一般化された統計力学は 1988 年に提出されて以来、様々な現象に適用され、Boltzmann-Gibbs 統計では説明できなかった異常な分布を理論的に再現してしまった。[2][3] 我々は、単純な孤立分子の反応のシミュレーションを行い、その結果を Tsallis 統計によって解析する事で、反応の途上で現れる非平衡分布を理解しようと試みてきた。

¹一般化された統計集団による解析は岡本祐幸 助教授との共同研究、アセチルラジカルの電子状態は青柳睦 助教授との共同研究

²2002 年 4 月から 産業技術総合研究所
E-mail: masakatsu-ito@aist.go.jp Web: <http://sourceforge.net/users/masakatsu/>

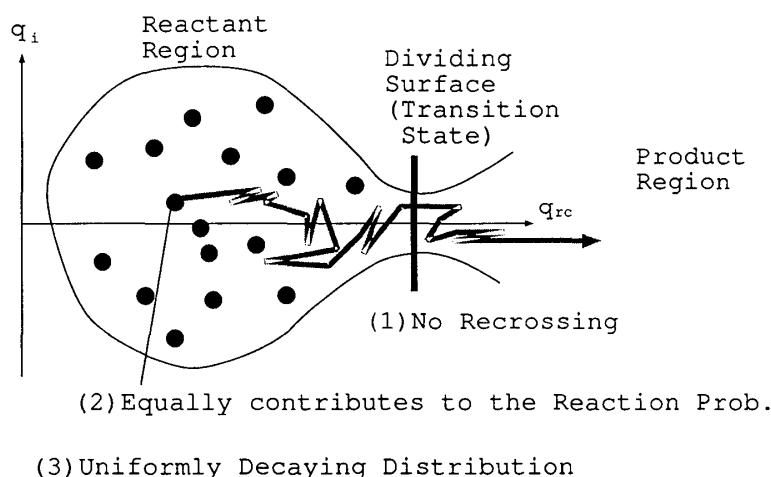
本稿では、Tsallis 統計の化学反応への応用に関連する話題を、我々の共同研究の結果を交えて、紹介する。第 2 節で、統計的反応速度論と我々のシミュレーションの方法、第 3 節では、アセチルラジカル解離反応の非平衡性、最後に第 4 節では、Tsallis 統計と微視的な反応動力学的関係について考察する。

2 統計的反応速度論とシミュレーションの方法

RRKM(Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus)理論は孤立分子のようなエネルギー一定の系の反応速度定数を統計的に予測する。この理論は動力学の詳細を扱っていないにもかかわらず、単純な仮定に基づいて多くの化学反応の振舞を説明することができる。その仮定は 3 つある；

1. 系が遷移状態を再交差することはない。
2. 遷移状態の反応チャンネルは等重率で反応流束に寄与。
3. 反応系の分布は一様に減衰する。

仮定 (2)、(3) は平衡分布から出発した系が平衡を保ち続ける事を意味する。



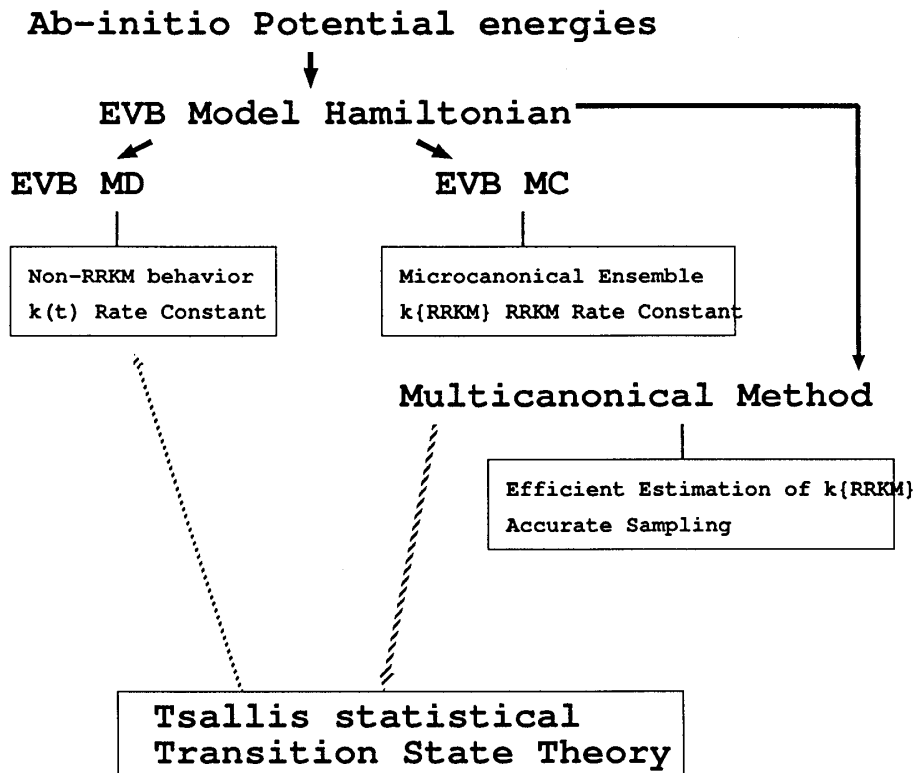
ただし、これらの仮定は常に成り立つわけではない。我々は特にアセチルラジカル解離反応に着目した。



この分子の自由度の数は 12 という手頃な大きさであり、統計的粗視化が意味を持つと同時に、シミュレーションで詳しく調べる事も可能である。しかも、実験からの情報も詳しく高精度になりつつあり、最新の実験では、アセチルラジカル解離反応の速度定数 $k(E)$ が RRKM 理論からの予測よりも一桁以上小さいことが示唆された。[15]

しかし、ab-initio 計算のみを実験と比較して non-RRKM 的振舞を明確に捉えることは難しい。状態密度の見積もりがかなりの誤差をもつため、RRKM 理論の速度定数が確実に実験値より大きいのか判定するのは難しいからである。我々は、この問題を避けるために、共通の大域的ポテンシャル面を用いて、モンテカルロ (MC)、分子動力学 (MD) 計算からの速度定数を比較することにした。

2.1 EVB アプローチ



既成の力場では化学結合の切断を適切に記述できないため、モデル電子ハミルトニアン $H^e(q)$ を構築し、パラメーターは ab-initio 計算にフィットして決定した。このモデルを用いると、RRKM 理論の速度定数は次のような位相空間積分として表現できる。

$$k_{RRKM}(E) = \frac{\int dp dq \delta(H - E) \delta(\Delta H^e) |F_{EVB}(p, q)|}{2 \int dp dq \delta(H - E)}, \quad F_{EVB}(p, q) = \frac{\partial \Delta H^e}{\partial q} \cdot \dot{q} \quad (2)$$

H は全系のハミルトニアン。ここでは反応座標を透熱エネルギーの差 $\Delta H^e(q) = H_{11}^e(q) - H_{22}^e(q)$ として定義している。上の式で運動量空間の積分を実行すれば、配置毎の重み付けした平均の形となり、この統計的重みに従ってモンテカルロ計算を行えば、RRKM 速度定数が得られる。EVB MD 計算ではステップ毎に電子状態を求め、運動方程式を積分している。

3 アセチルラジカルの Non-RRKM 的振る舞い

EVB MD 計算では MC 計算で得られたミクロカノニカルアンサンブルを初期状態としてトラジェクトリーを走らせ、アセチルラジカルの減衰曲線を得た。実験結果と同じく、MD 計算では RRKM 理論の予測よりもゆっくりと反応が進行していることが確認できた。再交差 (仮定 (1)) による速度定数のずれは 10 ~ 20% であり、これだけでは速度定数が約 3 分の 1 になっていることを説明できない。したがって、分子内振動エネルギー再配分が遅く、平衡分布が保持されるという仮定 (2), (3) が破れていると予想できる。

まず、これらの速度定数を Tsallis 統計によって解析した。

3.1 Tsallis 統計による反応速度論

Tsallis エントロピーは

$$S_q = -k \frac{\sum_i p_i^q - 1}{q - 1} \quad (3)$$

のように確率分布の中乗を用いて定義される。[1][6] この式は $q \rightarrow 1$ では通常のエントロピーに一致することからもわかるように、Tsallis 統計は Boltzmann-Gibbs 統計を特殊な場合として含む。確率正規化、平均エネルギーの拘束条件のもとで得られる確率分布

$$p_i = (1 - (1 - q)\beta E_i)^{\frac{1}{1-q}} / Z_q \quad (4)$$

は、温度の他に Tsallis のエントロピー指標 q にも依存している。熱力学量が Lagrange 変換構造を持つには、重み因子を p_i^q とする必要があるので、通常反応速度論の Boltzmann 因子を p_i^q で置き換えると、

$$k_{Tsallis}(\beta; q) = \nu(1 - (1 - q)\beta v^\ddagger)^{\frac{q}{1-q}} \quad (5)$$

のように形式的に Tsallis 統計による速度定数が得られる。この式を RRK 理論による速度定数と比較する事で、逆転温度 β 、 q パラメーターは孤立分子の全エネルギー、統計的エネルギーランドスケープのべき則的な広がり α と関連付ける事ができる。[5]

$$q = 1 - \frac{1}{\alpha} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{\alpha}{E} \quad (7)$$

こうしてみると、Tsallis 統計は熱浴の大きさが有限である時に現れ、 q パラメーターはエネルギーランドスケープの有限性により規定されていると考える事ができる。

我々のシミュレーションから得られた、アセチルラジカル速度定数をプロットし、5式と比較した。(図 3.1) エネルギーランドスケープの広がりをあらかじめ知る事はできないため、 q 、 α パラメーターは 5 式を RRKM 速度定数にフィットして求めた。

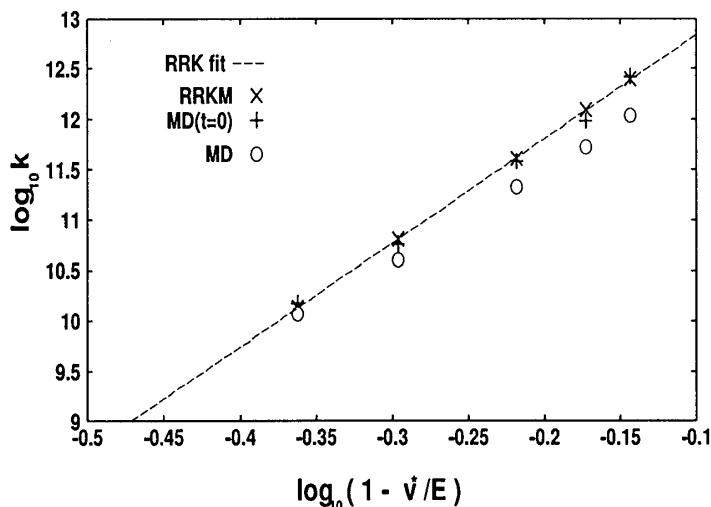


図 1 : ○は $k_{MD}(t \rightarrow \infty)$, +は $k_{MD}(t = 0)$, ×は RRKM 速度定数。
破線は RRKM 速度定数にフィットした 5 式

この結果、MC 計算から求めた RRKM 速度定数は単一の q パラメーターによって表す事ができたが、MD 計算から得られた速度定数は単純にフィットできなかった。 q 、 α パラメーターは、反応座標から見た統計的エネルギーランドスケープの広がり、すなわち熱浴の大きさに対応しているので、この結果は、熱浴の大きさが全エネルギーによらずほぼ一定であるのに対して、実際の反応、MD においての実効的な熱浴の大きさが全エネルギーによって変化する事を示唆している。

エネルギーの増大に伴って反応の進行は急速に速くなっていくが、分子内振動エネルギー再配分 (IVR) がそれほど速くならないのだとすれば、反応座標の分布は平衡を保つ事ができない。このように分布が変化する事で見掛けの熱浴の大きさも変化する。こう考えると、エネルギーが高い領域、図 3.1 の右端で、MD と RRKM のずれが大きくなっている事も説明できる。

そこで、次にこうした不完全な IVR が分子内揺らぎの分布をどのように変えるかを解析した。

3.2 分子内揺らぎの統計分布

まず、結合伸縮の速度分布を解析した。全エネルギーは解離障壁 $+50\text{kcal/mol}$ とし、MD の分布は時刻、トラジェクトリーの両方について平均した。得られた分布は CC、CO、CH 結合すべてについて、MC、MD の両方で、

$$p(v) \sim \left(1 - (1-q)\beta \frac{mv^2}{2}\right)^{\frac{q}{1-q}} \quad (8)$$

のように Tsallis 分布によって表す事ができた。しかし、温度 β 、 q パラメーターは、non-RRKM 的振舞を反映して、MC、MD で異なっていた。しかも、その違いは反応に関与している CC 結合では大きく、それほど関与していない CO、CH 結合では小さくなっていた。CC 結合は、MD においてより低温になり、見掛け上は熱浴がより大きくなっていた。この CC 結合の統計的变化は、MD の速度定数がより小さくなり、エネルギー依存性がより急激になると言う、図 3.1 の結果にも一致している。

ここで注意したいのは、こうした MC と MD の分布の違いは、Tsallis 分布のべき則的なスケールリングに帰せられるという事である。MD における、反応座標の分布の時間発展についても、同様の関係が見出され、時刻 0 で MD の分布は MC に一致しているが、反応の進行とともに q パラメーターの違いは大きくなり、一定の過渡的定常分布に漸近した。

4 まとめ – 熱力学的な非加法性と動力学的な相関

我々は、アセチルラジカル分子内揺らぎの平衡分布と非平衡分布の間にべき則的なスケール関係があることを見出した。Tsallis 統計を適切に適用する事で、RRKM 理論の予想する振舞と実際の non-RRKM 的振舞の両方を結び付ける事ができ、 q パラメーターが、それぞれの反応速度定数、反応座標分布などを説明している。Tsallis 統計による非平衡性の記述は、動力学変数のすべてを動員することなく、重要な少数のパラメーターによってなされているため、自由度の数が莫大であっても、小さなラジカルに対してと同じように適用する事が可能であり、タンパク折れ畳みや分子機能と結び付くような非平衡分布に対しての応用も期待できる。

分子が機能を発現したり、非平衡分布を生じたりするのは、部分系間の相関が熱雑音の中でも保たれることを意味している。こうした相関を、Tsallis 統計的ではエントロピー S_q の非加法性として扱う。系を部分系 A 、 B に分割したとき、 S_q は、部分系 A のエントロピーと条件付きエントロピー $S_q(A|B)$ の単なる和ではなく、

$$S_q(A, B) = S_q(A) + S_q(A|B) + (1-q)S_q(A)S_q(A|B) \quad (9)$$

となる。[9]

しかしながら、非加法性 q と微視的な動力学レベルでの相関の関係は、未だに不明瞭なままである。 q の起源の説明として、今のところ、3通りの方法が知られている。ひとつは本稿で説明した RRK 理論の中での有限系の分布と Tsallis 分布を対応付けるやりかたである。[5] しかし、我々の MD で得られた q を有限系の分布と対応付けようとすると、見掛けの熱浴の大きさが実際よりも大きくなってしまふ。このパラドクスは、熱浴の大きさの変化だけで q を説明しようとする事から生じていると私は考えている。一方で、残りのふたつの説明方法は熱浴よりもむしろ粗視化の後に残った座標（反応座標）のフラクタルとしての振舞に着目する事で、 q を導いている。[8][7] 不完全な IVR が熱浴よりもむしろ反応座標上のゆっくりとした揺らぎから生じている事を考えると、こちらのよう反応座標のフラクタル次元を考えるアプローチの方が自然に思える。実際、反応座標のフラクタル次元が小さくなり、熱浴のほうは変化しなかったとすれば、2つの次元の比で与えられる見掛けの熱浴の大きさは実際よりも大きくなる。

また、このように統計と動力学レベルを結び付けようとすると、これらの記述は結局の所、相補的であり、片方の記述を採用すれば、もう一方の記述は不確定になってしまうという限界を意識せざるをえない。例えば、統計的記述における温度は、着目する部分系についての情報の少なさによって定義される。このとき、部分系のエネルギーは確定せず、確率分布だけが与えられる。他方では、逆に、部分系のエネルギーだけを決めても、温度は確定せず、またもや、温度についての分布が与えられるだけである。こう考えると、温度で特徴付けられる統計的記述と、すべての原子の座標、速度で特徴付けられる動力学記述は、互いの不確定さによって結び付いている。ならば、こうした不確定性関係の制約の中で、化学反応や分子機能もまた理解できるのではないだろうか？

反応性を何らかの動力学変数の不確定性と結び付ける事によって、微視的な詳細によらずに、巨視的な変数、温度、あるいは全エネルギーだけから、反応速度定数を導くことができる。分子機能をこうした不確定性と結び付けるならば、その機能が様々な熱揺らぎの中でも安定していることを自然に理解できる。問題は、この不確定性を平衡論から導くことは出来ないことである。これは、着目している部分系（反応座標）と残りの熱浴の間で、時間空間スケールの分離ができず、統計的相関が残ってしまうことを意味する。すると、「反応座標と熱浴との相関をどのようにして統計的記述に組み込むか？」という問いに答えねばならない。

結局、分子のポテンシャル面の情報から、Tsallis 統計の q パラメーターを決定するのが、この問いに答える事であり、我々の今の課題である。

謝辞

Non-RRKM 的振る舞いについて、戸田幹人助教授（奈良女子大学）、小松崎民樹助教授（神戸大）、高見利也博士（分子研）との議論が非常に有益でした。すべての方々に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] C.Tsallis, J. Stat. Phys. 52, 479 (1988)
- [2] B.M. Boghosian, Phys. Rev. E 53, 4754 (1996); C. Tsallis et al., Astro. Lett. and Communications 35, 449 (1998); Phys. Lett. A 174, 384 (1993)
- [3] Tsallis 統計に関する文献は <http://tsallis.cat.cbpf.br/> に網羅されている。
- [4] Y.Mizutani and T.Kitagawa, Science, 278, 443 (1997)
- [5] A.R. Plastino and A. Plastino, Phys. Lett. A, 193, 140 (1994)
- [6] 阿部 純義; 数理科学, 442, 57(2000)
- [7] M.L.Lyra and C.Tsallis, Phys.Rev.Lett., 80, 53 (1997)
- [8] P.A. Alemany, Phys.Lett. A, 235, 452(1997)
- [9] S. Abe, to appear in Phys. Lett. A (e-print, cond-mat/0005539)
- [10] 岡本 祐幸、物性研究、70-6, 719 (1998)
- [11] B.A. Berg and Neuhaus, Phys. Lett. B267, 249 (1991); Phys. Rev. Lett. 68, 9 (1992); J. Lee, Phys. Rev. Lett. 71, 211 (1993)
- [12] Y. Sugita and Y. Okamoto, Chem.Phys.Lett. 314, 141 (1999)
- [13] U.H.E. Hansmann, Chem.Phys.Lett. 281, 140 (1997)
- [14] K.A. Holbrook, M.J. Pilling and S.H.Robertson, Unimolecular Reactions (John Wiley & Sons, 1996)
- [15] T.Shibata,H.Li, H.Katayanagi, and T.Suzuki, J.Phys.Chem. A, 102, 3643 - 3647 (1998)