

クラスター構造転移における集団運動とカオス¹

東京大学大学院総合文化研究科 柳尾朋洋²

1. はじめに

我々はこれまでに、レナード-ジョーンズポテンシャルによって相互作用する7つの同種粒子からなるクラスター (Ar_7 クラスター) の構造転移反応を中心に研究を行ってきた。このクラスターは図1に示すような4つの局所安定構造をもち、ポテンシャルエネルギーの低い順に、PBP、COCT、IST、SKEWと呼ばれている。内部エネルギーの低い状態 (固体類似相) においてはこのクラスターは各安定構造のまわりで小さく振動を続けるが、内部エネルギーが十分に高い領域 (液体類似相) では4つの安定構造を頻繁にマルコフ的に乗り移り、構造転移反応を繰り返していく。さらにこのクラスターには通常の相転移現象とは異なって「固液共存相」と呼ばれる中間的なエネルギー領域が存在し、この領域においてクラスターは間欠的、非定常的に構造転移を起こし、そのダイナミクスはタンパク質の折れ畳み現象等との関連性からも強い関心が寄せられている。

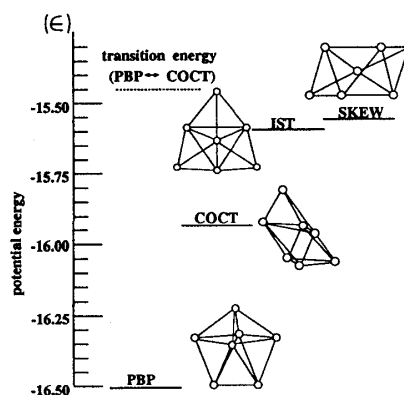


図1 Ar_7 クラスターの4つの安定構造

Ar クラスターの研究 [1] は、従来の化学反応論の適用が困難な、集団運動的で多チャンネルな反応の反応論に対する基礎を与えるものであり、また上述のタンパク質のダイナミクス [2] や金属微粒子の自発的合金化現象、水分子 [3] のネットワークの運動など、カオスに起因して起こる状態間遷移現象の機構解明への第一歩であると言える。

2. 液相におけるエルゴード性と固液共存相における非エルゴード性

Ar_7 クラスターが内部エネルギーの上昇に応じて固体類似相から固液共存相、液体類似相へと移り変わっていく様子は、「リンデマン指数」と呼ばれるクラスターの大きさの揺らぎを表す指標を用いて定量化することができる。リンデマン指数は固体類似相から固液共存相に入るとともに急激に上昇を始め、液体類似相に入ってから再び緩やかな上昇に転ずる [4]。

¹ この原稿は、世古千博氏と高塚和夫教授の共同研究、および著者と高塚和夫教授の共同研究を本研究会に向けてまとめたものである。

² E-mail: yanao@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

液体類似相における構造転移ダイナミクスと固液共存相における構造転移ダイナミクスとの間の差異は、位相空間のエルゴード性という観点から見ることによってより明白となる [5, 6]。世古と高塚 [5] は、クラスターの各安定構造が占める位相空間領域の体積（状態密度）の比をランダムサンプリングの方法によって求め、これを古典軌道計算の際の各安定構造への滞在時間の比とくらべることによって、これら 2 種類の比が一致する液体類似相においてはダイナミクスはエルゴード的、一致しない固液共存相においては非エルゴード的であると結論づけた。

3. 液相における位相空間の高速緩和と指数関数的な寿命の分布

クラスターの構造転移反応は化学反応速度論の立場からも興味深い。高塚と世古 [7] は、 Ar_7 クラスターは液体類似相においては 4 つの局所安定構造をマルコフ的に乗り移ってゆき、その際に各安定構造にとどまる平均の時間（平均滞在時間）は直前にとっていた構造にも次にとる構造にも依らず、各構造に固有の値となり、クラスターの内部エネルギーのみに依存して変化することを発見した：

$$\langle t_{a \rightarrow b} \rangle \cong \langle t_{a \rightarrow c} \rangle \cong \langle t_{a \rightarrow d} \rangle \cong \langle t \rangle_a \quad (1)$$

ここで、 a, b, c, d はそれぞれ異なる構造を表し、 $\langle t_{a \rightarrow b} \rangle$ は構造 a から構造 b へ移る際に構造 a に滞在する平均の時間を表す。 $\langle t \rangle_a$ は構造 a への平均の滞在時間である。

さらに、安定構造 a への滞在時間が t であるものの数密度（割合） $N_a(t)$ は、次式で表されるような指数関数的な減衰を示す分布となることが分かった。

$$N_a(t) = \frac{1}{\langle t \rangle_a} \exp \left(-\frac{t}{\langle t \rangle_a} \right) \quad (2)$$

この事実は、古典軌道が位相空間内部の各安定構造に対応した領域に入るや否や、強い mixing の性質のために急速に過去の履歴の記憶を失い、次にいつその領域から脱出するかはほぼランダムな過程によって決定されていると見なせることを裏付けている。

以上のような RRKM 理論的な描像 [8] は、非常に短い寿命領域および固液共存相においては明らかに破綻していることが確認でき、このような「統計的でない」領域の運動の時間スケールを理解することは今後の重要な課題である。

4. 位相空間の reaction tube の枝分かれ構造

クラスターのダイナミクスを力学系の観点から理解するためには、対応する高次元の位相空間の構造を明らかにしなければならない。ハミルトン系の相転移を位相（配位）空間のトポロジーの変化と結びつけて議論した例として、Casetti 等の研究 [9] が挙げられる。

高塚と世古 [10, 11] は、液体類似相における上述のような滞在時間の指数関数的減衰や平均滞在時間が次に乗り移る構造に無関係である性質は、interbasin mixing と呼ばれるベ

スン内の強い mixing の性質によるものであるとした。そしてこの mixing の強さを定量化するために新しいタイプのリヤブノフ指数を導入し、位相空間の構造を解析した。その結果、位相空間の構造転移領域（ベイスンとベイスンの境界の領域）にある軌道の束（reaction tube と呼んでいる。）がベイスン内部の領域に進んでいくにしたがって徐々に細く「枝分かれ」していき、他の reaction tube から枝分かれしてきたものと複雑に絡み合っていく様子が明らかになった。これは、一般に解析が難しいとされる高次元位相空間の幾何学的構造に対する一つのアプローチ方法を提示するものであるといえる。

5. 高エネルギー Ar_7 クラスターの構造転移反応の速度論

Ar_7 クラスターの構造転移反応は集団運動の傾向が強いため、特定の自由度を「反応座標」として分離することが困難であり、また反応のチャンネルが複数あることも起因して、遷移状態理論などの従来の反応速度理論を直接適用することが非常に難しい。そこで我々は「反応座標」や「遷移状態」といった従来の概念に頼らずに、高エネルギー状態（液体類似相）にあるクラスターの構造転移反応の速度の内部エネルギー依存性を説明づける方法を提案した [12]。以下にその概略を述べる。

まず、我々は数値実験事実 [5] に基づき、高エネルギーのクラスターの振る舞いがエルゴード的であるという前提に立つ。また、ここで言う構造転移反応とは各安定構造に対応した配位空間内のポテンシャルベイスン（以後、単にベイスンと呼ぶ。）を軌道が乗り移ることに他ならない。そして、我々の系においては配位空間は $n = 3 \times 7 - 6 = 15$ 次元の空間であるから、構造転移に際しては軌道はベイスンとベイスンの接触面である $n - 1 = 14$ 次元の「境界領域」を通過する。

構造 a への平均滞在時間 $\langle t \rangle_a$ は、長時間のクラスターの運動において、 $\langle t \rangle_a = (\text{構造 } a \text{ に滞在した全時間}) / (\text{構造 } a \text{ を訪れた全回数})$ によって定義されるが、上述のエルゴード性の成立の前提のもとでは、これを位相空間の状態密度に基づいた表現に書き換えることが可能で、最終的に次のような表式を得る。

$$\langle t \rangle_a \propto \frac{\int_{\varepsilon_0}^E (E - \varepsilon)^{\frac{n-2}{2}} \Omega_Q^a(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_0}^E (E - \varepsilon)^{\frac{n-1}{2}} \Omega_Q^{\partial a}(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (3)$$

ここで、 n は系の自由度の数であり今の場合は $n = 15$ である。 E はクラスターがもつ全内部エネルギーである。また、 $\Omega_Q^a(\varepsilon)$ は、ポテンシャルエネルギー ε におけるベイスン a （構造 a ）の配位空間における状態密度であり、 $\Omega_Q^{\partial a}(\varepsilon)$ はベイスン a と他のベイスンとの境界領域の配位空間における状態密度である。また、 ε_0 は系のポテンシャルエネルギーの最低値である。

一般に、高次元配位空間の境界領域の状態密度 $\Omega_Q^{\partial a}(\varepsilon)$ は解析的にも数值的にも計算することが難しい。一方で、ベイスンの内部領域はランダムサンプリングの方法によって数値

的に算出可能である。そこで我々は、最も簡単な近似として、ベイスン内部領域とその「表面」の一部分である境界領域の次元性のみに着目して、これら二つの状態密度の間には

$$\Omega_Q^{da}(\epsilon) \propto [\Omega_Q^a(\epsilon)]^{\frac{n-2}{n-1}} \quad (4)$$

というスケーリングの関係が成り立つという仮説を導入した。この仮説は、液体類似相のようにポテンシャル面が比較的単調に等方的に「膨張」と予想される領域においては有効であると考えられる。

以上の仮説に基づき、(4) 式を (3) 式に適用し、状態密度分布関数 $\Omega_Q^a(\epsilon)$ をランダムサンプリングによって数値的に求めることによって我々の理論を検証することができる。その結果を示したのが図2である。ここで、黒点は古典軌道計算による値、実線は我々の理論による値である。これにより、我々の理論が高エネルギー領域におけるクラスター構造転移反応の時間スケールの内部エネルギーに対する依存性を正しく再現することが確認できる。一方、低エネルギーの領域に見られる理論値と数値実験値のずれは、主として系の非エルゴード性に起因するものと考えられ、その取り扱いはいずれからの課題である。

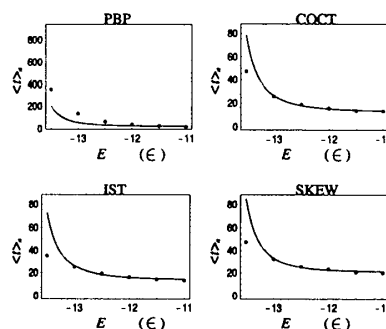


図2 平均滞在時間のエネルギー依存性
(文献[12]より転載)

6. 位相空間の状態密度の分布を特徴づける「温度」とアレニウスの関係

我々がここまで扱ってきた A_{r_7} クラスターの系は、エネルギー一定の条件で規定されるミクロカノニカルアンサンブルである。ところが、このような系も「運動量空間」と「配位空間」という二つの系の仮想的な“接触”によって成り立つ系であると見なすことによって、「温度」の概念を導入することができる。そしてこのようにして導入された「温度」がクラスターの構造転移反応の速度を決定しているということは、おおいにあり得ることである。我々は、各安定構造の位相空間状態密度（運動量空間の状態密度と配位空間の状態密度の畳み込みから決まる。）の最大値を与えるような運動エネルギーを「ミクロカノニカル温度 $T_m^{(a)}$ 」として定義し、この温度とクラスターの構造転移反応の速度との間にアレニウス型の関係：

$$\frac{1}{\langle t \rangle_a} \simeq A_a \exp \left(-\frac{\Delta_a}{T_m^{(a)}} \right) \quad (5)$$

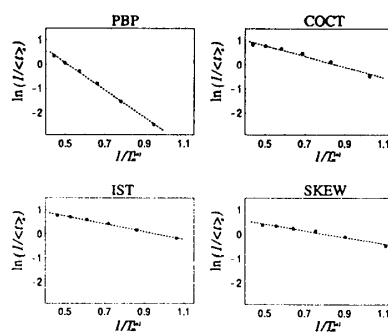


図3 アレニウスの関係
(文献[13]より転載)

が成立することを示した [13] (図 3)。ここで Δ_a は軌道がベイスン a から脱出する際の有効なポテンシャル障壁の高さおよびカオス的な自由度の数によってきまる定数である。

これにより、「ミクロカノニカル温度」が高エネルギーで多チャンネルの反応の速度を支配する変数として有効であることが立証された。

7. 今後の課題

これまでの我々の研究は高エネルギー領域（液体類似相）の Ar_7 クラスターの解析に重点を置くものであり、この領域においては強いカオスのため系の振る舞いを統計力学的に取り扱うことが比較的容易であった。ところが、同様の手法で固液共存相のような古典力学と平衡統計力学の中間に位置する「十分に統計的でない領域」のダイナミクスを扱うことには大きな困難がある。この困難の主な原因としては、まず位相空間が必ずしもエルゴード的ではないこと、そして構造転移などの運動が強い集団運動の性質を帯びていることが挙げられる。しかし、一方で現代科学の特に興味深い問題（生体高分子、液体結晶、形態形成、経済現象、etc.）はこのような決定論と統計論の中間に位置する領域の問題であることも紛れもない事実である。我々は Ar_7 クラスターという現実の系に比べたら極端にシンプルなモデル系が、より広範な自然現象を記述するためのプロトタイプとなりうることを期待して研究を進めている。

では、このような非平衡な系の集団運動をいかにして理解すべきであろうか？本来、多数の要素が関与する集団運動の理解のためには、系の一部分の振る舞いや位相空間の局所的な構造を知るだけでは不十分であり、たえず系を全体として記述することが必要と考えられる。そして、クラスターのような系においては、分子の構造を単に個々の粒子の座標の集合として扱うのではなく、粒子間の関係性から生ずる「形」の概念に立脚して理論を構築することが大切であろう。「形」を「形」そのものとして表現し、そのダイナミクスを定式化することは我々の一つの大きな目的である。

謝辞

著者の指導教官である高塚和夫教授の日々の研究指導および励ましに感謝致します。また、 Ar_7 クラスターの研究に関して多くの助言を与えて下さった世古千博氏に感謝致します。

参考文献

- [1] 例えば、R. S. Berry, Chem. Rev. **93**, 2379 (1993); R. S. Berry, T. L. Beck, H. L. Davis, and J. Jellinek, Adv. Chem. Phys. **70**, 75 (1988) for reviews. T. Komatsuzaki and R. S. Berry, J. Chem. Phys. **110**, 9160 (1999); K. D. Ball and R. S. Berry, J. Chem. Phys. **111**, 2060 (1999); S. K. Nayak, R. Ramaswamy, and C. Chakravarty, Phys. Rev. E **51**, 3376 (1995).

- [2] 例えば、N. Elmaci and R. S. Berry, J. Chem. Phys. **110**, 10606 (1999); S. Cocco and R. Monasson, J. Chem. Phys. **112**, 10017 (2000); A. Fernández, K. S. Kostov and R. S. Berry, J. Chem. Phys. **112**, 5223 (2000).
- [3] I. Ohmine, J. Phys. Chem. **99**, 6767 (1995); M. Sasai, Physica A **285**, 315 (2000).
- [4] F. G. Amar and R. S. Berry, J. Chem. Phys. **85**, 5943 (1986).
- [5] C. Seko and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **104**, 8613 (1996).
- [6] M. A. Miller and D. J. Wales, J. Chem. Phys. **107**, 8568 (1997).
- [7] K. Takatsuka and C. Seko, J. Chem. Phys. **105**, 10356 (1996).
- [8] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989).
- [9] L. Casetti, E. G. D. Cohen, and M. Pettini, Phys. Rev. Lett. **82**, 4160 (1999); L. Casetti, M. Pettini, and E. G. D. Cohen, Phys. Rep. **337**, 237 (2000).
- [10] K. Takatsuka and C. Seko, J. Chem. Phys. **110**, 1 (1999).
- [11] C. Seko and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **109**, 4768 (1998).
- [12] T. Yanao and K. Takatsuka, Chem. Phys. Lett. **313** (1999).
- [13] K. Takatsuka and T. Yanao, J. Chem. Phys. **113**, 2552 (2000).