

【はじめに】 平衡構造や遷移状態のまわりの分子振動の安定性・不安定性を正しく評価することは、化学反応や生体高分子の反応速度や選択性を理解する上で本質的に重要である。従来の基準振動解析は、エネルギー曲面の局所的な構造のみに基づいて分子振動の安定性を評価するため、化学反応のような大規模な変形運動を扱う上では、必ずしも最善の方法とは限らない。また、分子の大振幅運動においては、変形と回転の相互作用も大きいため、分子フレームの動きを正しく扱うことも重要である。そこで本発表では、分子フレームと分子内質量分布という大域的な運動モードに着目して分子振動の動的安定性を正しく評価し、反応速度論を展開する。

【超球座標モードの導入】 本研究ではまず、基準振動解析に替わる振動解析の手法として、超球座標を用いる方法を提案する。この方法では、 N 原子分子の内部運動は3つの慣性半径モードと $3N-9$ 個の内部回転モードによって記述される。例として、図1に4原子系の6つの内部運動モードを示した。慣性半径モード(a)~(c)は、3本の各慣性主軸方向への質量分布の伸縮を表しており、分子全体の大振幅運動に関与する集団モード（遅いモード）である。一方、残りの内部回転モード(d)~(f)は、全角運動量ゼロの条件下で分子内の質量分布の「回転」を生み出す内部モードであり、サイクリックな熱浴的モード（速いモード）である。

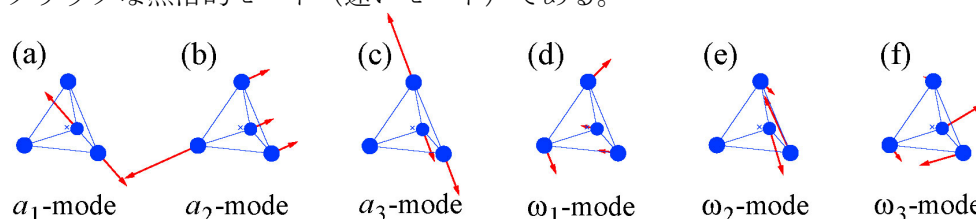


図1：同種4原子系の正四面体構造近傍での6つの内部運動モード。(a)~(c)は慣性半径モードであり、3本の慣性主軸方向への伸縮運動を表す。一方、(d)~(f)は内部回転モードであり、分子内質量分布の「回転」を生み出す。

【分子振動の安定性評価と反応速度論】 集団モードである慣性半径モードには分子振動由来の「内部遠心力」が作用して、大規模構造変化の引き金となることが、我々のこれまでの研究において明らかになっている[1,2]。一方、内部回転モードの運動は Euler-Poincaré 方程式によって表され[3]、分子振動は、あたかも多次元空間内で揺動力を受けながら回転する「多次元コマ」の運動として記述できることが明らかになった。そこで、この多次元コマの動的安定性を分子の局所平衡構造および遷移状態のまわりで評価することによって、反応速度を効果的に評価する方法を提案する。さらに、この方法を用いて、図2に示すようなクラスターの異性化反応速度の温度依存性を説明づける。

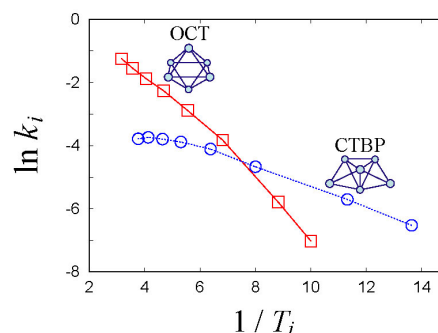


図2：6原子 Ar クラスターの異性化反応速度に関するアレニウスプロット。このクラスターには OCT と CTBP と呼ばれる2つの異性体が存在し、OCT から CTBP への反応速度は□で示し、CTBP から OCT への反応速度は○で示した。 T_i は各異性体の有効温度。

References

- [1] T. Yanao, W. S. Koon, J. E. Marsden, and I. G. Kevrekidis, *J. Chem. Phys.* **126**, 124102 (2007).
- [2] T. Yanao and K. Takatsuka, *Adv. Chem. Phys.* **130 B**, 87 (2005).
- [3] Caltech の W. S. Koon 博士と J. E. Marsden 教授の有益なご助言に感謝致します。